



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ANNE RUUPUNEN
LUONNONMATERIAALISEOSTETTUIJEN KESTOMUOVIENTEN REO-
LOGISET OMINAISUUDET
Diplomityö

Tarkastajat: professori Pentti Järvelä
ja tutkija Päivi Lehtiniemi-Perttu
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksessa 9. huhtikuuta
2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

RUUPUNEN, ANNE: Luonnonmateriaaliseostettujen kestopuuvien reologiset ominaisuudet

Diplomityö, 71 sivua, 19 liitesivua

Marraskuu 2014

Pääaine: Biomateriaalit, Muovit ja elastomeerit

Tarkastaja: professori Pentti Järvelä, tutkija Päivi Lehtiniemi-Perttu

Avainsanat: Luonnonkuitu, luonnonmateriaalikomposiitti, kestopuu, reologia, viskositeetti

Tässä työssä tutkitaan luonnonmateriaaleilla seostettujen kestopuuvikomposiittien reologisia ominaisuuksia. Matriisimateriaaleina käytettiin korkeatiheyksistä polyeteeniä, sekä tärkkelykseen pohjautuvaa biomateriaalia Mater-Bi:ä. Täyteainetyypeiksi komposiitteihin valittiin selluloosapohjaiset luonnonkuidut, mineraalit sekä lasi. Työssä käytettyjä täyteaineita oli viisi; sellu, pellava, kalsiumkarbonaatti, wollastoniitti ja lasikuitu. Kaikista täyteaineista ja matriisimateriaaleista tehtiin 15 til-% täyteainetta sisältävät komposiitit, ja osasta tehtiin lisäksi 5 til-% täyteainetta sisältäviä komposiitteja. Polyeteeniin lisättiin selluloosakuituja käytettäessä kytkentäainetta.

Teoriaosuudessa on käyty läpi työssä käytettyjen materiaalien ominaisuuksia. Lisäksi teoriaosassa on esitelty reologian teoriaa, reologisiin ominaisuuksiin vaikuttavia materiaaliominaisuuksia polymeereillä ja komposiiteilla, sekä työssä käytettyjen mittausmenetelmien toimintaperiaatteita.

Kokeellisessa osuudessa testattiin komposiittisulien virtausominaisuuksia. Leikkausviskositeettia mitattiin kapillaarireometrillä, sekä rotaatioreometrillä. Lisäksi leikkausviskositeettia mitattiin prosessointiolosuhteissa käyttämällä prosessilaitereometrillä ekstruuderia ja rakosuutinta. Rotaatioreometrillä suoritettiin osalle materiaaleista dynaamisia mittauksia, joilla saatiin tietoa materiaalien viskoelastisesta luonteesta. Sulaindeksilaitetta käytettiin sulaindeksien mittaamiseen. Polyeteenikomposiitit testattiin 200 °C:n lämpötilassa, lisäksi osa materiaaleista testattiin 160 °C:ssa lämpötilavaikutusten selvittämiseksi. Mater-Bi-komposiitit testattiin 160 °C:ssa.

Täyteaineiden lisääminen nosti puhtaisten polymeerien leikkausviskositeettia. Vaikutus oli suurempi Mater-Bi-komposiiteilla kuin polyeteenikomposiiteilla. Selluloosapohjaiset kuidut nostivat viskositeettia eniten. Lasin ja kalsiumkarbonaatin vaikutus viskositeettiin oli samankaltainen, kun taas wollastoniitti vaikutti vähiten viskositeettiin. Sellukomposiittien mittauksia häiritsi sellupartikkelien taipumus muodostaa suuria kasaantumia. Dynaaminen testaus vahvisti sellukomposiittien käytöksen olevan enemmän kiinteän aineen kaltaista kuin muilla komposiiteilla.

Lämpötilan nosto laski viskositeettia ja täyteainekonsentraation kasvattaminen nosti viskositeettia. Kytkentäaine ei vaikuttanut viskositeettiin. Viskositeetti oli alhaisempi prosessointiolosuhteissa mitattuna kuin kapillaarireometrillä mitattuna. Täyteaineiden käyttö laski sulaindeksejä, suurin vaikutus sulaindeksiin oli sellulla.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Material Science

RUUPUNEN, ANNE: Rheology of natural fiber reinforced plastics

Master of Science Thesis, 71 pages, 19 Appendix pages

November 2014

Major: Biomaterials, Plastics and elastomers

Examiner: Professor Pentti Järvelä, researcher Päivi Lehtiniemi-Perttu

Keywords: Natural fiber, natural fiber composite, thermoplastic, rheology, viscosity

Rheological properties of natural material filled thermoplastic composites were studied in this thesis. High density polyethylene and starch-based biodegradable plastic Mater-Bi were used as matrix materials. Three types of fillers were chosen for the study; cellulose-based natural fibers, minerals and glass. The fillers which were used are wood pulp, flax, calcium carbonate, wollastonite and glass fibers. All matrix and filler materials were used to produce composites with 15 vol-% of filler materials. Some of the filler materials were used to make composites containing 5 vol-% of fillers. A coupling agent was used with polyethylene when the filler material was cellulose-based fiber.

In the theoretical part properties of the materials used in this thesis are considered. Furthermore, the theoretical part goes over the theory of rheology and material properties of polymers and composites which affect rheology. The measuring methods used in this thesis are also introduced.

The flow properties of composite melts were studied in the practical part of this thesis. The shear viscosity was measured using capillary and rotational rheometers. The shear viscosity was also measured in processing conditions by utilizing an extruder and a slit die as rheological measuring instrument. Rotational rheometer was also used in dynamic mode to gain information on the viscoelastic nature of the polymer composites. Melt indexes were measured by using a melt indexer. Polyethylene composites were tested in temperature of 200 °C. Some of the PE-HD composites were also tested in 160 °C to find out the effects of temperature on viscosity. Mater-Bi composites were tested only in 160 °C.

Use of fillers increased the viscosity of pure matrix polymers. The effect was greater in Mater-Bi composites. Cellulose fibers raised the viscosity the most. Glass fibers and calcium carbonate had a similar effect on viscosity, whereas wollastonite had the smallest impact on composite viscosity. Pulp was found to be problematic to measure since the particles agglomerated. Dynamic testing confirmed that pulp composites behaved more in a solid manner than other composites.

A rise in temperature lowered viscosity. Increasing the filler content raises viscosity. Coupling agent had no effect on composite viscosity. Viscosities were lower in processing conditions. Use of fillers lowered polymer melt indexes, pulp had the biggest impact on melt index.

ALKUSANAT

Tämä työ on osa Tampereen teknillisen yliopiston Materiaalitekniikan koulutusohjelman diplomi-insinöörin tutkintoa. Diplomityö on tehty Materiaaliopin laitoksen LUOMA-projektille.

Diplomityöni ohjaajina ja tarkastajina toimivat professori Pentti Järvelä, sekä tutkija Päivi Lehtiniemi-Perttu. Heille kuuluu kiitos avusta, neuvoista ja ideoista työn aikana. Ilman heitä työurakka olisi epäilemättä ollut huomattavasti hankalampi ja työläämpi. Heidän lisäksi haluan kiittää Elastopoli Oy:ä avusta komposiittiseosten kompaundoinnissa heidän tiloissaan Vammalassa, sekä käyttöinsinööri Tommi Lehtistä avusta kompaundoinnissa TTY:llä. Suurkiitos kuuluu myös tutkimusapulainen Pekka Laurikaiselle kapillaari-, rotaatio- ja prosessilaitereometristen mittausten suorittamisesta, sekä kapillaarireometrin käytön opettamisesta. Lisäksi kiitän tutkimusapulainen Juuso Hautalaa sulaindeksimittausten tekemisestä. Kiitos myös samaan aikaan diplomityötänsä LUOMA-projektille tehneille Laura Yli-Rantalalle ja Sara Wallinmaalle vertaistuesta ja vinkeistä. Suurimmat kiitokset kuitenkin menevät perheelleni ja ystävilleni; Pekka, Lenita, Jani, Matti, Annika, Maija, Jenni ja Karita muutamia nimeltä mainitakseni. Ilman heidän apuaan ja tukeaan koko opiskelujeni aikana tämä olisi ollut mahdollonta. Pienenpienet kiitokset myös Utu-koiralleni, joka on pitänyt minut järjissäni ja terveenä pyyteettömällä seuranpidolla ja ulkoiluilla.

Tampereella 12.11.2014

Anne Ruupunen

SISÄLLYS

Abstract	ii
Termit ja niiden määritelmät	vi
1 Johdanto	1
2 Materiaalit	2
2.1 Muovimatriisi	2
2.1.1 PE-HD	2
2.1.2 Mater-Bi	3
2.2 Luonnonmateriaalilujitteet	5
2.2.1 Luonnonkuitujen rakenne	6
2.2.2 Pellava	8
2.2.3 Sellu	9
2.2.4 Mineraalit täyteaineina	10
2.2.5 Wollastoniitti	10
2.2.6 Kalsiumkarbonaatti	11
2.3 Lasikuitu lujitteena	12
2.4 KytKentäaine	13
3 Reologia	15
3.1 Teoreettinen pohja	15
3.1.1 Viskoelastisuus	15
3.1.2 Leikkausvirtaus ja virtaustyytit	16
3.1.3 Viskositeettimallit	19
3.1.4 Polymeerien reologia; vaikuttavat materiaaliominaisuudet	19
3.1.5 Komposiittien reologia	21
3.1.6 Luonnonkuitukomposiittien reologiset ominaisuudet	22
3.2 Testausmenetelmät	24
3.2.1 Kapillaarireometri	25
3.2.2 Rotaatioreometri	28
3.2.3 Prosessilaitereometri	30
3.2.4 Sulaindeksimittaus	30
4 Työssä käytetyt materiaalit ja laitteistot	32
4.1 Materiaalit	32
4.1.1 Polyeteeni	32
4.1.2 Mater-Bi	32
4.1.3 Pellava	33
4.1.4 Sellu	33
4.1.5 Wollastoniitti	33
4.1.6 Kalsiumkarbonaatti	33
4.1.7 Lasi	34
4.1.8 KytKentäaine	34
4.2 Laitteistot	34

4.2.1	Ekstruuder	34
4.2.2	Kapillaarireometri	34
4.2.3	Rotaatioreometri	35
4.2.4	Prosessilaitereometri	35
4.2.5	Sulaindeksilaitte	36
5	Työtä varten valmistetut seokset	37
5.1	Massaosuuden laskeminen	37
5.2	Seokset	37
5.3	Kompaundointi	38
6	Tulokset	40
6.1	Viskositeetti	40
6.1.1	Leikkausviskositeetti	40
6.1.2	Täyteaineen vaikutus viskositeettiin	46
6.1.3	Lämpötilan vaikutus viskositeettiin	51
6.1.4	Kytkeäaineen vaikutus viskositeettiin	53
6.1.5	Kompleksiviskositeetti	54
6.2	Dynaaminen mittaus	57
6.2.1	Varasto- ja häviömodulit	57
6.2.2	Vaimennuskerroin	58
6.3	Prosessilaitereometri	59
6.4	Sulaindeksimittaus	62
7	Yhteenveto	64
	Lähteet	66
	Liite 1: Valmistetut komposiitit	72
	Liite 2: Kapillaari- ja rotaatioreometrimittausten tulokset	74
	Liite 3: Dynaamisten mittausten tulokset	81
	Liite 4: Prosessilaitereometriset tulokset	86
	Liite 5: Sulaindeksimittausten tulokset	89

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

$\dot{\gamma}$	Leikkausnopeus
$\dot{\gamma}_a$	Näennäinen leikkausnopeus
η	Viskositeetti
η_a	Näennäinen viskositeetti
η^*	Kompleksiviskositeetti
ρ_{comp}	Komposiitin tiheys
ρ_f	Täyteaineen tiheys
ρ_m	Matriisin tiheys
τ	Leikkausjännitys
φ	Poikkeamiskulma
ω	Kulmataajuus
$^{\circ}\text{C}$	Celsius-aste
A	Pinta-ala
a	Parametri Carreau-Yasuda-mallissa
Al_2O_3	Alumiinioksidi
B_2O_3	Booritrioksidi
Biohajoavuus	Biohajoava materiaali hajoaa mikro-organismien vaikutuksesta
CaCO_3	Kalsiumkarbonaatti
CaO	Kalsiumoksidi
CaSiO_3	Wollastoniitti
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	Selluloosa
d	Kahden levyn välinen etäisyys
Fe_2O_3	Rautaoksidi
g	Gamma
G'	Varastomoduli
G''	Häviömoduli
Heteropolysakkaridi	Vähintään kahdesta erilaisesta monosakkaridityypistä muodostunut polysakkaridi
Hydrofiilinen	Vettä suosiva
Hydrofobinen	Vettä hylkivä
k	Materiaalivakio
Kompostoitavuus	Kompostoituva materiaali on biohajoava ja disintegroituva, eikä se tuota hajotessaan vahingollisia aineita
L	Kapillaarin pituus
m	Massa
MAPE	Maleiinianhydridimuunnettu polyeteeni
MAPP	Maleiinianhydridimuunnettu polypropeeni
MFR	Sulaindeksi
MgO	Magnesiumoksidi

MnO	Mangaanioksidi
n	Potenssilaki-indeksi
OH-ryhmä	Hydroksyyli-ryhmä
P	Paine
p-%	Painoprosentti, massaosuus
Pa	Pascal-yksikkö ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$)
Pa*s	Pascal-sekunti-yksikkö ($(\text{N}\cdot\text{s})/\text{m}^2$)
PE-HD	Korkean tiheyden polyeteeni
PE-LD	Matalan tiheyden polyeteeni
PE-LLD	Lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni
PLA	Polylaktidi
Polymeroitumisaste	Polymeerimolekyylin monomeerien lukumäärä
Polyolefiini	Ryhmä polymeerejä, jotka koostuvat olefiinimolekyyleistä
Polysakkaridi	Hiilihydraatti
PP	Polypropeeni
Pseudoplastisuus	Leikkausohenevuus
Q	Tilavuusvirta
R	Kapillaarin säde
SiO ₂	Piidioksidi
t	Aika
T _m	Sulamislämpötila
tan δ	Vaimennuskerroin
TiO ₂	Titaanidioksidi
til-%	Tilavuusprosentti, tilavuusosuus
TPS	Termoplastinen tärkkelys
V_f	Täyteaineen tilavuusosuus komposiitissa
V_m	Matriisin tilavuusosuus komposiitissa
v_x	Aineen nopeus suuntaan x
W_f	Täyteaineen massaosuus komposiitissa

1 JOHDANTO

Nyky-yhteiskunnassa ympäristöystävällisyys ja ympäristövaikutuksien pienentäminen on jatkuvan huomion ja mielenkiinnon kohde. Polymeerien kohdalla huolta aiheuttaa etenkin rajallisten fossiilisten polttoaineiden käyttö muovien raaka-aineena. Öljypohjaisiin muoveihin liittyy oleellisesti myös kierrätyksen ja hävityksen ongelmallisuus, sekä muoviroskan kerääntyminen luontoon ja kaatopaikoille. Näistä syistä biohajoavat muovit ovat kasvavan mielenkiinnon kohteena. Uusiutuvista luonnonvaroista tuotettavat biohajoavat muovit olisivat ratkaisu moniin synteettisten muovien ongelmiin.

Biohajoavien muovien käyttö luonnonkuitulujitteiden kanssa luo mahdollisuuksia tuottaa täysin biohajoavia komposiitteja. Luonnonkuitulujitteiden suurimpia etuja tavanomaisimpiin lujitteisiin (lasi-, hiilikuitu) nähden ovat niiden biohajoavuus, saatavuus uusiutuvista lähteistä, alhainen tiheys ja edullisuus [1]. Luonnonkuitujen käytössä komposiiteissa on kuitenkin myös haasteita, haittapuolina on muun muassa alhaisempi kestävyys ja alhainen korkeiden lämpötilojen kesto [1]. Erityisesti jälkimmäinen aiheuttaa vaikeuksia komposiittien prosessoinnissa, sillä monien polymeerien sulatyöstöalueet ovat korkeammalla kuin mitä luonnonkuidut kestävät.

Luonnonkuitulujitettujen komposiittien reologisia ominaisuuksia ei kuitenkaan ole tutkittu kattavasti. Näiden komposiittien reologisten ominaisuuksien ymmärtäminen on kuitenkin tärkeää, sillä se mahdollistaisi tiedon hyödyntämisen tehokkaammin prosessoinnin suunnittelussa ja toteutuksessa [1].

Tässä työssä keskitytään tutkimaan luonnonmateriaalien käyttöä komposiittien täyteaineina ja niiden vaikutusta komposiittien prosessointiominaisuuksiin. Teoreettisessa osuudessa esitellään työssä käytetyt materiaalit ja yleisesti luonnonmateriaalien käytöstä komposiiteissa ja muovien raaka-aineena. Lisäksi käydään läpi reologian teoreettista taustaa, sekä työssä hyödynnettyjen mittausten menetelmien periaatteita. Kokeellisessa osuudessa tarkastellaan erityisesti komposiittien leikkausviskositeettia eri menetelmillä mitattuna. Lisäksi tehdään dynaamisia mittauksia komposiittien viskoelastisen käyttäytymisen selvittämiseksi, sekä mitataan sulaindeksejä. Mittauksia tehdään kahdella eri matriisipolymeerillä ja viidellä eri täyteaineella. Lisäksi tutkitaan täyteainekonsentraation, kytchentäineen ja lämpötilan vaikutusta sulavirtaukseen.

2 MATERIAALIT

Komposiitti on vähintään kahden eri materiaalin yhdistelmä, ja materiaalit ovat selkeästi eri faaseina mutta toimivat yhteisenä kokonaisuutena. Matriisi on komposiitin osa, joka sitoo komposiitin muut komponentit yhteen. Muut materiaalikomponentit voivat olla esimerkiksi kuitu- tai partikkelimuotoisena komposiitissa. Jos komposiitin matriisi on muovia ja täyteaine on luonteeltaan lujittava, kutsutaan komposiittia esimerkiksi lujitemuoviksi tai lujitetuksi komposiitiksi. Matriisi- ja täyteainemateriaaleina voi olla mitä vain materiaaliryhmiä. On yleistä, että matriisina on muovimateriaali. [2]

Matriisin tehtävänä on sitoa lujitteet tai täyteaineet yhteen ja suojata niitä. Matriisi myös siirtää komposiittiin kohdistuvat kuormitukset lujitteille kannettavaksi. Lujitemateriaalit parantavat muovien mekaanisia ominaisuuksia, niiden päätehtävänä komposiitissa onkin kantaa kuormituksia. Täyte- ja lisäaineetkin vaikuttavat jossain määrin muovin mekaanisiin ominaisuuksiin, mutta ne eivät ole varsinaisia lujitemateriaaleja. Lujitteita ovat materiaalit jotka on sitä tarkoitusta varten valmistettu. Parhaita lujitteita ovat kuitumuotoiset lujitteet. Eniten käytetty lujite on lasikuitu. [2]

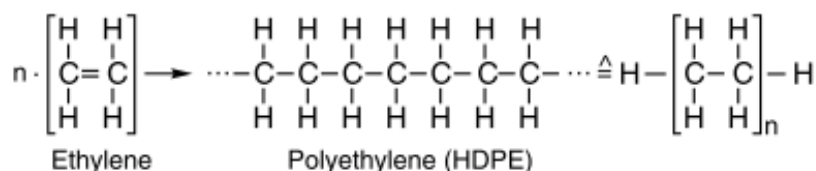
Tässä osiossa on esitelty teoreettista taustaa työssä käytetyistä matriisi- ja lujitemateriaaleista.

2.1 Muovimatriisi

Tähän työhön valittiin kaksi eri kestumuovimatriisia; korkean tiheyden polyeteeni, sekä biohajoava Mater-Bi.

2.1.1 PE-HD

Polyeteeni kuuluu polyolefiineihin, ja se on eniten tuotettu muovilaatu maailmassa [3]. Polyeteenin rakenne on yksinkertainen; se koostuu eteenimolekyyleistä. Eteenimolekyylin ja polyeteenin rakenne on esitelty kuvassa 1.



Kuva 1. Eteenimolekyylin ja polyeteenin rakenne [4].

Polyeteeni on osakiteinen, ja sillä on matala lasisiirtymälämpötila ja sulamislämpötila. Polyeteeni on suhteellisen pehmeä muovi, jolla on pieni veden absorptio ja hyvä kemikaalien kesto. Se kestää hapettumista suhteellisen hyvin muihin polyolefiineihin verrattuna. Polyeteeni on myös taipuisaa, mutta riippuu laadusta kuinka vahvaa materiaali on. Sulaindeksi riippuu polyeteenin tiheydestä. Polyeteeniä tuotetaan erilaisina tyypeinä, joissa eroina on moolimassa ja ketjujen lineaarisuus. Polyeteenit jaetaan eri luokkiin tiheyden mukaan, näihin kuuluu muun muassa matalan tiheyden polyeteeni (PE-LD), lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni (PE-LLD) ja korkean tiheyden polyeteeni (PE-HD). Luokkia on enemmänkin, kuin tässä mainitut. [3]

Tässä työssä käytetään korkean tiheyden polyeteeniä, johon viitataan jatkossa lyhenteellä PE-HD. Polymeeriketjut sisältävät vain hyvin harvoja haarautumia, noin 0,5-10 haaraa 1000 hiiliatomia kohden [5]. PE-HD:n lasisiirtymälämpötila on -140 °C ja -100 °C:een välillä, ja sulamislämpötila on välillä 130-140 °C [4, s. 72; 6]. Polymeerin kiteisyysaste on tyypillisesti 60-80 %. Kiteisyysaste on suurempi kuin matalan tiheyden polyeteenillä, joten PE-HD on sitä jäykempää ja lujempaa. Mekaaniset ominaisuudet ovat paremmat, mutta materiaali voi olla melko hauras. Prosessoitavuus hankaloituu tiheyden kasvaessa, ja PE-HD on myös suhteellisen altis muottikutistumille ja –vääristymille. Polyeteenillä tiheyden kasvu parantaa hankauksenkestoa, kemiallista kestävyyttä, kovuutta, lujuutta ja jäykkyyttä. Se kuitenkin laskee lämpölaajenemista, iskulujuutta, sekä kaasujen ja veden läpäisevyyttä. PE-HD ei ole niin altis virumiselle kuin matalamman tiheyden polyeteenit. [3]

2.1.2 Mater-Bi

Mater-Bi on italialaisen Novamontin kehittämä biohajoavien ja kompostoituvien muovien tuoteperhe. Mater-Bi-muovit ovat tärkkelyspohjaisia kestromuoveja. Tärkkelyksen lähteenä on maissi. Tärkkelyksen lisäksi muovit sisältävät mm. kasviöljyjä. Raaka-aineista pääosa tulee uusiutuvista lähteistä. Mater-Bistä on saatavilla useita eri laatuja, jotka on tarkoitettu eri käyttökohteisiin. Mater-Bin käyttömahdollisuudet ovat laajat, ja sitä on tähän mennessä käytetty mm. roskapusseihin, muovikasseihin, kertakäyttöisiin aterimiin, henkilökohtaisiin hygieniatuotteisiin, autoteollisuuteen ja pakkauksiin. Valtaosa Mater-Bi-laaduista on kompostoituvaa standardien EN 13432 [7] ja EN 14995 [8] mukaan. Kompostoitavuus ja biohajoavuus helpottavat tuotteiden kierrätystä ja luovat uusia mahdollisuuksia tuotteiden loppukäytölle. [9; 10]

Morreale et al. [11] tutkivat biohajoavien muovien reologisia ominaisuuksia. Heillä oli tutkimuksessaan mukana kaksi Mater-Bi-laatua (CF04 ja TF01). He havaitsivat, että näistä laaduista CF04 omasi huomattavasti alemman viskositeetin kuin TF01 ja muut vertailumateriaalit. Kosteuden havaittiin laskevan viskositeettiarvoja. He suorittivat myös venymävirtaukseen perustuvia mittauksia ja näiden perusteella tulivat siihen tulokseen, että CF04-laatu soveltuu puhalluskalvojen tuotantoon, kun taas TF01-laatu soveltuisi ahtopuristukseen polystyreenin tavoin. [11]

Tärkkelys muovien raaka-aineena

Tärkkelys ($C_6H_{10}O_5$) on polysakkaridi jota saadaan viljakasveista (vehnä, maissi, riisi), sipulikasveista (peruna) ja hernekasveista [12-14]. Tärkkelys on granulaattimainen makromolekyyli, joka koostuu kahdesta eri α -D-glukoosiyksiköstä; amyloosista ja amylopektiinistä. Amyloosi on lineaarinen ja vain hieman haaroittunut molekyyli, kun taas amylopektiini on voimakkaasti haaroittunut. Amyloosi ja amylopektiini muodostavat rengasrakenteen tärkkelysgranulaatissa. Keskusosan ympärille on muodostunut vuoroitellen amorfisten ja osakiteisten alueiden renkaita. Amorfiset osiot ovat amyloosia, kun taas osakiteiset renkaat ovat amylopektiiniä. Makromolekyylit ovat orientoituneet radiaalisuuntaisesti. [12; 13]

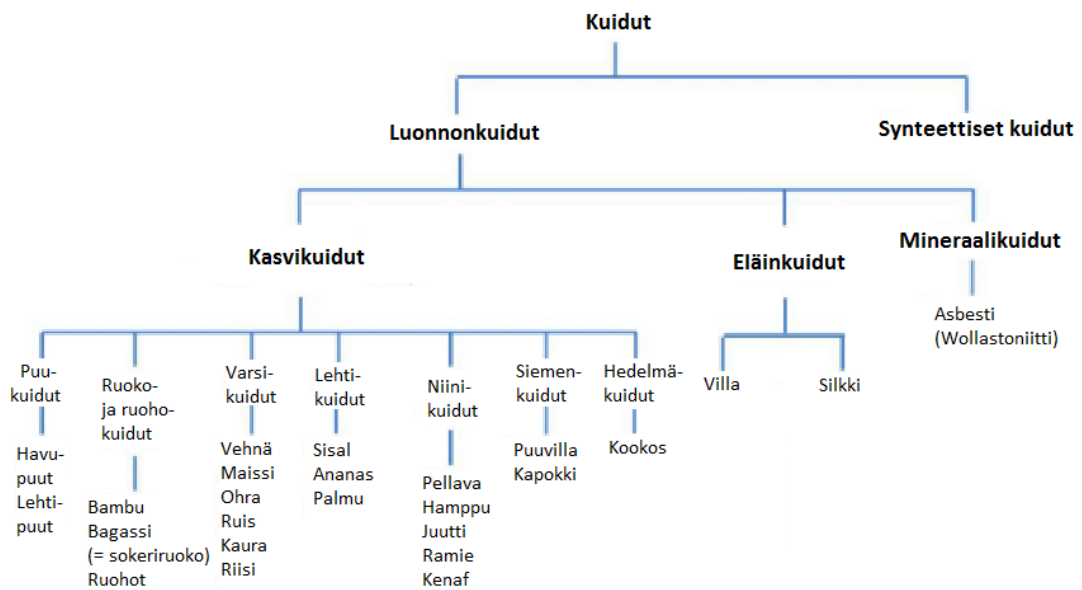
Tärkkelysgranulaatin koko, muoto, kiteisyys, kosteussisältö, sekä amyloosin ja amylopektiiniin suhde riippuu kasvilajista josta se on peräisin. Amylopektiinin ja amyloosin määrien välinen suhde vaikuttaa tärkkelyksestä valmistetun polymeerituotteen ominaisuuksiin ja prosessoitavuuteen. Tärkkelysgranulaatit ovat herkkiä korkeille lämpötiloille, sillä ne hajoavat yli 200 °C:een lämpötiloissa. [12; 13] Tärkkelyksen hajomislämpötila on alhaisempi kuin sulamislämpötila, joten tärkkelystä ei pysty sellaisenaan prosessoimaan termoplastiseksi tärkkelykseksi. Tärkkelyksen prosessoimiseksi polymeeriksi se tulisi altistaa liuottimen läsnäollessa mekaaniselle rasitukselle tarpeeksi korkeassa lämpötilassa. Liuotin hajottaa tärkkelyksen vetysidoksia ja mahdollistaa sen sulaprosessoinnin. Yleisin käytetty liuotin on vesi. [14] Yleisin prosessointimenetelmä on ekstruusio. Prosessoidessa tärkkelyksen kiteinen rakenne hajotetaan, joten korkea amylopektiinin määrä vaatii enemmän energiaa. Sulan viskositeetti nousee amylopektiinin määrän kasvaessa. Kun termoplastinen tärkkelys (engl. thermoplastic starch, TPS) on tuotettu, sitä pystyy prosessoimaan polymeerien tavanomaisilla tuotantomenetelmillä. TPS:n ominaisuuksia voi parantaa käyttämällä lisäaineita, kuten plastisoijia, täyteaineita ja väriaineita [13]. TPS-muovit ovat biohajoavia materiaaleja. [12; 13]

Koska tärkkelys sisältää OH-ryhmiä, se imee runsaasti kosteutta itseensä. Tämä aiheuttaa suuria muottikutistumia. Kosteudenkestoa voidaan parantaa seostamalla tärkkelysmuovia muiden polymeerien kanssa [13]. Materiaalin mekaaniset ominaisuudet eivät kuitenkaan ole tavanomaisimpien synteettisten muovien tasolla, ja lisäksi ominaisuuksissa voi olla prosessoinnin synnyttämiä vaihteluita. Tärkkelyspohjaisten muovien viskositeetti on myös korkeampi kuin monien synteettisten muovien. Materiaalia voi kuitenkin modifioida seostamalla sitä muiden polymeerien kanssa, tai lujittamalla sitä kuiduilla. Kuitulujitus myös alentaa muottikutistumaa. Käyttämällä luonnonkuituja lujitteena saadaan täysin biohajoavia komposiitteja. Tärkkelyspohjaisten muovien lujittaminen luonnonkuiduilla onnistuu helpommin kuin polyolefiineilla, sillä sekä tärkkelys että selluloosapohjaiset kuidut ovat molemmat hydrofiilisiä. [12]

2.2 Luonnonmateriaalilujitteet

Materiaalit voidaan karkeasti ottaen jakaa luonnonmateriaaleihin ja synteettisiin materiaaleihin. Luonnonmateriaalit ovat luonnollisista lähteistä, kuten esimerkiksi kasveista, eläimistä tai maaperästä saatavia raaka-aineita. Tässä työssä käsitellään kasviperäisiä luonnonkuituja sekä mineraaleja komposiittien lujitteina.

Luonnonkuidut jaetaan kasvi-, eläin- ja mineraalikuituihin. Kasvikuidut voi edelleen jakaa muun muassa niini-, lehti- siemen-, hedelmä- ja puukuituihin sen perusteella, mistä osasta kasvia kuidut ovat peräisin. [15; 16] Kuvassa 2 on kaaviokuva kuitujen, ja erityisesti luonnonkuitujen jaottelusta.



Kuva 2. Luonnonkuitujen jaottelu, muokattu lähteestä [17].

Yleisesti ottaen luonnonkuitulujitteita käytetään, kun halutaan komposiitille painoon suhteutettuna hyvät mekaaniset ominaisuudet ja kestävyyttä [13]. Kuitulujitus parantaa polymeerin vetolujuutta ja kimmomodulia ja laskee murtovenymää. Kuitupituuden kasvu parantaa mekaanisia ominaisuuksia, mutta prosessointi voi aiheuttaa kuitujen katkeilua. Luonnonkuitulujitetujen komposiittien ominaisuuksien teoreettinen arvioiminen on hankalaa, sillä luonnonmateriaalina kuitupituudet vaihtelevat. Kuitujen topografia on myös epäsäännöllisempää kuin synteettisesti valmistetuilla kuiduilla. Kasvikuidun lähde, kasvin ikä, kausittaiset vaihtelut ja kuidun erottelutapa vaikuttavat myös vahvasti kuidun mekaanisiin ominaisuuksiin [13; 18]. Yhtenä kasvikuitujen etuna on, etteivät ne ole abrasiivisia prosessoitaessa [13]. Kasvikuidut ovat myös alhaisia kustannuksiltaan ja saatavilla uusiutuvista lähteistä. [12; 13; 19]

Kasvikuitujen huonoina puolina on erityisesti niiden taipumus imeä runsaasti kosteutta, sekä alhainen lämmönkesto. Kuiduissa on myös suuria kausittaisia ja alueellisia vaihte-luita laadussa. Prosessoitaessa kuiduilla on taipumus agglomeroitua eli kasautua. Hyd-

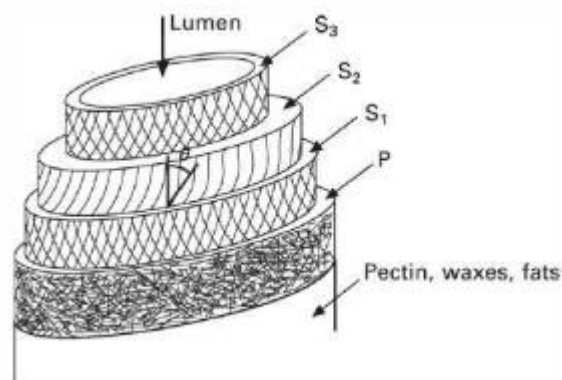
rofobisten polymeerien (polyolefiinit) kanssa on myös ongelmana huono adheesio kuitujen ja matriisin välillä. [13]

Tässä työssä tarkasteltavat mineraalit eivät ole varsinaisesti kuitumuotoisia, vaan partikkelimaisia. Korkean muotosuhteen omaavaa wollastoniittia voi kuitenkin ajatella lyhyenä kuituna.

2.2.1 Luonnonkuitujen rakenne

Kaikki kasvikuidut ovat selluloosapohjaisia (selluloosan kemiallinen kaava on $C_6H_{10}O_5$). Selluloosamolekyylit muodostavat kuidut siten, että molekyylit muodostavat mikrofibrillejä, jotka muodostavat kasvisoluja. Jokainen kasvikuitu on monisoluinen, eli se sisältää useampia yksittäisiä soluja, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa. Selluloosamolekyylit voivat muodostaa osakiteisen rakenteen, jolloin kiteisten osien määrä vaikuttaa kuidun ominaisuuksiin. Selluloosamolekyylit on kemiallisesti aktiivinen sen sisältämien hydroksyyliyhdyntien vuoksi. [15; 20]

Kasvisolujen rakenne on kerroksittainen soluseinä, joka koostuu primääriseinästä ja sekundääriseinästä. Primääriseinä on uloin, ohut kerros ja koostuu pääosin selluloosasta. Sekundääriseinämiä on kolme, joista keskimäinen on paksuin ja muodostaa valtaosan kuidun paksuudesta. Sekundääriseinämet koostuvat selluloosamikrofibrilleistä, jotka muodostavat jokaisessa seinämäkerroksessa kuituakselin kanssa erilaisen kulman, jolla ne kiertävät spiraalimaisesti. Ligniini toimii matriisina mikrofibrillien välissä, liimaten ne toisiinsa kiinni [21, s. 76]. Solun keskellä on ontelo, lumen. Solut kiinnittyvät toisiinsa ligniinillä. Erot kasvikuitujen välillä tulevat yksittäisten solujen määrästä, koosta ja muodosta. Soluseinämiä paksuus, sekä keskusontelon koko ja muoto vaihtelevat kuitutyypin mukaan (niini-, lehti- jne. kuitu). [18; 20] Kuvassa 3 on esitetty yleistetty kaavakuva luonnonkuidun kerroksellisesta seinämärakenteesta.

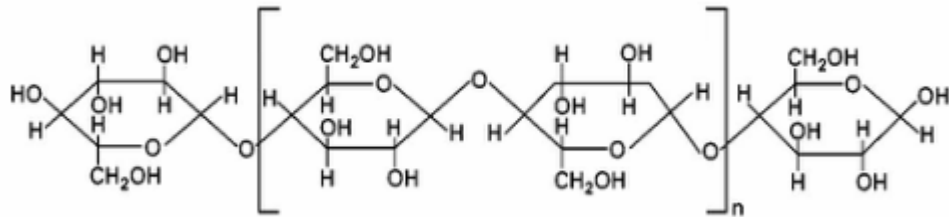


Kuva 3. Yleistetty kaavakuva luonnonkuidun rakenteesta [21, s. 68]. Kerrokset S_1 - S_3 ovat sekundääriseinämiä, P on primääriseinä.

Kasvikuidut sisältävät eniten selluloosaa, mutta sen lisäksi kuiduissa esiintyy hemiselluloosaa, ligniiniä, pektiiniä, vahoja, tuhkaa ja uuteaineita. Kuidun ominaisuuksiin vaikuttaa näiden eri rakenteellisten osien osuus [18]. Kasvikuidun hyödyllisyyden määrittelee

se, kuinka helposti muut aineet kuin selluloosa ja hemiselluloosa ovat kuidusta poistettavissa. [15; 20]

Selluloosa on kasvikuitujen tärkein osa. Se on hydrofiilinen lineaarinen molekyyli, joka koostuu 1,4- β -sitoutuneista anhydroglukoosiyksiköistä. Nämä yksiköt sisältävät alkoholihydroksyyliyhymän, joka tekee niistä hydrofiilisen. Kemiallinen rakenne on sama kaikissa selluloosatyypeissä, mutta niiden geometria vaihtelee. Selluloosan rakenne on hyvin säännöllinen ja kiteinen, ja ketjut ovat pitkiä. [18, 3] Selluloosan molekyyli rakenne on esitelty kuvassa 4.



Kuva 4. Selluloosan molekyyli rakenne [21, s. 64].

Hemiselluloosa ei ole nimestään huolimatta selluloosan tyyppi, vaan se käsittää monia eri kasvipärsäisiä heteropolysakkarideja. Hemiselluloosa koostuu rengassokereista. Polymeeraatioaste on moninkertaisesti selluloosaa alhaisempi, eli hemiselluloosaketjut ovat lyhyempiä ja haaroittuneempia. [3; 18]

Ligniini on monimutkaisen rakenteen omaava polyfenoli. Ligniini liimaa kuidut toisiinsa ja jäykistää niitä toimien rakenteellisenä tukena ja suojakerroksena selluloosalle. Ligniinin mekaaniset ominaisuudet ovat alhaisemmat kuin selluloosalla, joten ligniinin läsnäolo heikentää lujitteiden vaikutusta komposiitissa. Ligniinin hajoamislämpötila on alhaisempi kuin selluloosalla, joten ligniini myös palaa helposti prosessoinnissa. Ligniini pyritäänkin poistamaan kuiduista. [3; 18]

Pektiini on nimi joukolle heteropolysakkarideja. *Vahvoja* on vain pieni prosenttiosuus kasvukuitujen rakenteesta. [18] Pektiinit sijaitsevat pääasiassa solun primääriseinämissä, muodostaen hydrofiilisen geelin, joka täyttää tilaa solujen välissä [21, s. 76].

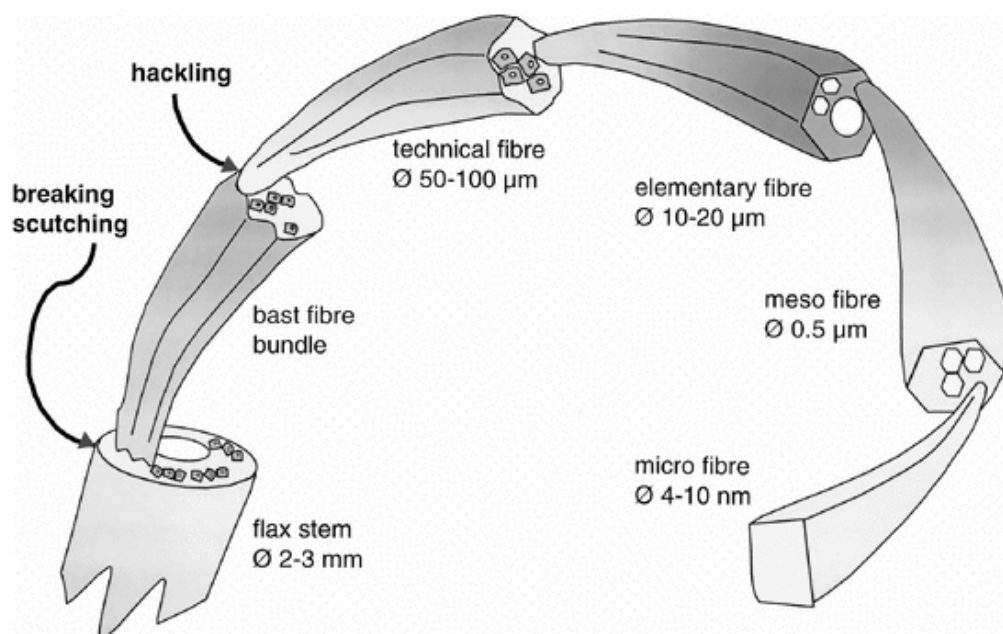
Tärkeimpiä tekijöitä, jotka vaikuttavat luonnonkuitujen mekaniisiin ominaisuuksiin, ovat selluloosan määrä, mikrofibrillien kulma soluseinämissä, sekä solun mitasuhteet. [20]

Luonnonkuitulujitteiden suurin ongelma polyolefiinien kanssa on matriisin ja kuitujen yhteensopivuus. Selluloosapohjaiset kuidut ovat polaarisia ja hydrofiilisiä, kun taas polyolefiinit ovat polaarittomia ja hydrofobisia. Tästä syystä muovimatriisi ei kykene kostuttamaan kuituja tarpeeksi tehokkaasti, joten matriisin ja kuitujen välinen adheesio jää heikoksi. Adheesion parantamiseksi käytetään kytkeäaineita. [19]

2.2.2 Pellava

Pellava on yksi tärkeimmistä niinikuiduista eli kasvien rungoista saatavista kuiduista. Pellavakuituja saadaan samannimisen kasvin (lat. *linum usitatissimum*) rungosta. Pellavakasvi on yksivuotinen. Ulkokuoren alla sijaitsevassa nilassa on paksuseinäisiä soluja, joista pellavakuitukimput muodostuvat. Pellava vaatii liotuksen ja jatkokäsittelyitä, ennen kuin kuidut ovat käyttökelpoisia. Rungon suuret kuitukimput täytyy erotella pienemmiksi. [15] Pellavakuidut ovat monisoluisia, eli ne koostuvat useasta pienemmästä solusta jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa ligniinillä. [20] Pellava on rakenteeltaan kerroksellinen. Pellavan runko muodostuu kuitukimpuista ("bast fibre bundle" kuvassa 5), jotka muodostuvat niin sanotuista teknisistä kuiduista ("technical fibre", kuva 5). Tekniset kuidut taasen koostuvat yksittäisistä kasvisoluista ("elementary fibre", kuva 5). Mikro fibrillit ovat yksittäisiä selluloosamolekyylejä, jotka muodostavat kasvisolun seinämät (vrt. kuva 3 kasvisolun seinämärakenteesta). Tekniset kuidut ovat pituudeltaan noin 1 m, kun taas kasvisolut ovat pituudeltaan 2-5 cm ja halkaisijaltaan 10-25 μm . [22]

Pellavan kasvisolujen seinämärakenne mukailee yleistä kasvisolujen rakennetta (kuva 5), eli se koostuu primääriseinämästä, sekundääriseinämästä ja keskusontelosta. Primääriseinämä on suhteellisen ohut, noin 0,2 μm paksuudeltaan. Solun halkaisijasta suurin osa on sekundääriseinämiä. Sekundääriseinämä koostuu orientoituneista selluloosakuiduista, ja tästä syystä pellavan mekaaniset ominaisuudet ovat luonnonkuiduksi hyvät. Selluloosakuidut ovat $+10^\circ$ kulmassa kuidun akseliin nähden. [22]



Kuva 5. Pellavan rakenne [22].

Pellavan väri on yleensä valkoisen ja kellertävän välistä. Väriin vaikuttaa myös miten kuitu on prosessoitu. Yksittäiset kuidut ovat keskimäärin 6-65mm pituisia, ja 20 μm

paksuisia [15], mutta yleensä kuidut ovat kimputtuneet suuremmiksi kuiduiksi. Pellavakuitu on suora, ja kuidussa on solmukohtia. Soluseinämät ovat paksut, ja kuidun keskelä on ontelo. Poikkileikkaukselta pellavakuitu on monikulmio. Mekaanisilta ominaisuuksiltaan pellava on lujaa, mutta suhteellisen venymätöntä ja jäykkää. Kasvikuiduksi pellava on suhteellisen hyvin lämmönkestävää, se alkaa hajota 120 °C tienoilla. Pellavan tiheys on noin 1,4 g/cm³, joka on noin puolet lasikuidun tiheydestä. [15; 20] Joitakin pellavakuidun mekaanisia ominaisuuksia on esitelty taulukossa 1.

Taulukko 1. Pellavakuidun (tekninen kuitu) yleisiä mekaanisia ominaisuuksia [23].

Pituus (mm)	750 - 900
Halkaisija (µm)	50 - 150
α-selluloosan osuus (%)	62 - 72
Ligniinin osuus (%)	2 – 5
Youngin moduli (GPa)	60 – 80
Murtolujuus (MPa)	780 - 1500
Murtovenymä (%)	1,2 – 2,4

2.2.3 Sellu

Sellu on paperinvalmistuksessa käytetty kuitumainen raakamateriaali, jota saadaan puista. Sellu on käytännössä selluloosakuitua muiden kasviperäisten luonnonkuitujen tavoin. Sellua voidaan valmistaa sekä havu- että lehtipuista. Puulajeja voidaan myös sekoittaa keskenään. Käytetyt puulajit vaihtelevat maanosien mukaan. [19]

Puuaines erotellaan joko mekaanisesti tai kemiallisesti puukuiduksi eli selluksi. Kemiallisessa prosessissa ligniini liuotetaan pois. Osa hemiselluloosasta liukenee myös, joten menetelmän tuotto on hieman alempi kuin mekaanisissa menetelmissä. Kemiallisella prosessilla saadaan aikaan suhteellisen puhdasta sellua. [19] Maailmanlaajuisesti yleisin käytetty kemiallinen selluntuottoprosessi on Kraft-prosessi, jossa liuottavina kemikaaleina on emäksiset natriumhydroksidi ja natriumsulfidi. Kraft-prosessilla voidaan käsitellä laajalti erilaisia raakapuulajeja, sekä lehti- että havupuita. [24] Mekaanisia menetelmiä on useita, niissä kuidut erotetaan toisistaan lämmön ja mekaanisen rasituksen avulla. Hienonnusta jatketaan, kunnes on saavutettu haluttu hienousaste kuiduille. Mekaanisesti erotelluissa kuiduissa on pinnassa vielä ligniiniä. Kemiallisella menetelmällä saadaan pitkiä kuituja, kun taas mekaanisella menetelmällä kuitujen pituuden vaihtelevat. [19]

Kuten muut selluloosapohjaiset luonnonkuidut, myös sellu on polaarista. Tämä aiheuttaa ongelman polyolefiinien kanssa, joten sellun kanssa olisi suositeltavaa käyttää kytKentäainetta parantamaan kuidun ja matriisin välistä adheesiota. Muutoin sellukuidut toimivat vain täyteaineena. Mekaanisesti tuotetuilla kuiduilla on hieman parempi adheesio polyolefiinien kanssa, johtuen kuiduissa vielä olevasta ligniinistä. [19]

2.2.4 Mineraalit täyteaineina

Mineraaleja voidaan seostaa muoveihin täyte- ja lujiteaineiksi. Eniten tähän tarkoitukseen käytetty mineraali on kalsiumkarbonaatti, muita yleisiä ovat muun muassa kaoliini, talkki, kiille, wollastoniitti ja piidioksidi. [25]

Mineraaleilla on monia etuja muovien täyteaineina, sillä ne vaikuttavat muovien ominaisuuksiin. Seostettuna muoveihin mineraalit nostavat niiden jäykkyyttä, puristuslujuutta ja pintakovuutta, kuitenkin alentaen murtovenymää, iskulujuutta ja useimmissa tapauksissa vetolujuutta. Optisista ominaisuuksista mineraalit vähentävät muovien läpi-kuultavuutta ja kiiltoa. Mineraalit parantavat sään, kosteuden ja liuottimien kestoa. Ne myös nostavat tiheyttä ja parantavat hankauksenkestävyyttä. Muoviseoksen lämpöominaisuuksista syttyvyys ja lämpölaajenemiskerroin pienenevät, lämmönjohtavuus kasvaa, ja lämmönkesto parantuu. Mineraalien lisäys myös pienentää muovien muottikutistumaa. Täyteaineen lisäys myös alentaa raaka-ainekustannuksia. Täsmälliset vaikutukset voivat vaihdella mineraalilajista ja mineraalin ominaisuuksista (partikkelikoko, pituus/halkaisija-suhde, pintakäsittely, dispersioaste) riippuen. [3; 25] Partikkelikoko voi vaihdella karkeasta ($> 0,1 - 0,3$ mm) nanopartikkeleihin. Mineraalipartikkelit voivat olla pallomaisia, kuutiomaisia, lastumaisia tai neulasmaisia. Partikkelien erilaiset geometriat vaikuttavat eri tavoin lujitetun muovin ominaisuuksiin. [3]

Mineraalit vaativat usein pintakäsittelyn, kun niitä käytetään muovien täyteaineina, sillä hydrofobiset polymeerit eivät välttämättä kostuta tarpeeksi tehokkaasti hydrofiilisiä ja pinnalta polaarisia mineraaleja. Pintakäsittely siis parantaa matriisin ja täyteaineen välistä kontaktia. Se toimii myös voiteluaineena, joka parantaa täyteaineen dispersiota matriisiin, ja parantaa komposiitin virtausominaisuuksia. [25]

Hydrofobisina täyteaineina mineraaleilla on kyky imeä itseensä öljyä. Öljyn absorboiminen voi vaikuttaa polymeerin viskositeettiin, eli myös reologiaan ja virtaavuuteen. Matalilla absorbointimäärillä täyteaine ei vaikuta paljoa sulaviskositeettiin. Hydrofobisten mineraalien ja polyolefiinien välillä on myös hyvä vuorovaikutus. Yleisesti ottaen mineraalitäyteaineet nostavat polymeerin viskositeettia, tähän kuitenkin vaikuttaa muun muassa mineraalin partikkelikoko, partikkelien muoto, pituuden ja halkaisijan välinen suhde ja ominaispaino. [3]

2.2.5 Wollastoniitti

Wollastoniitti eli kalsiumsilikaatti (CaSiO_3) on neulasmainen mineraali. Teoreettisesti wollastoniitti sisältää 48,3% kalsiumoksidia (CaO) ja 51,7% piidioksidia (SiO_2). Wollastoniitti kuitenkin sisältää yleensä myös vähäisessä määrin rautaoksidia (Fe_2O_3), alumiinioksidia (Al_2O_3), magnesiumoksidia (MgO), mangaanioksidia (MnO) ja titaanioksidia (TiO_2) [3]. Väriltään wollastoniitti on valkoista. Wollastoniittia louhitaan pääasiassa USA:ssa ja Euroopassa vain Suomessa. Myös Kiinassa louhitaan wollastoniittia. Suomessa wollastoniittia tuottaa Nordkalk Lappeenrannassa. Louhinnan jälkeen wollastoniitti jauhetaan erilaisiin partikkelikokoihin. Nordkalkin wollastoniittituotteet voi jakaa kolmeen eri tuoteperheeseen partikkelikoon mukaan. Matalan pituus/halkaisija-

suhteen omaavat partikkelit kuuluvat FW-laatuihin, Norwoll-laatuisten pituus/halkaisija-suhde taas on korkea, toisin sanoen partikkelit ovat muodoltaan selkeästi neulasmaisia. Wicroll-laadut sijoittuvat edellisten väliin. Wollastoniittia saa myös erilaisina pintakäsiteltynä versioina, joilla parannetaan yhteensopivuutta hydrofobisten muovien kanssa. [25-27] Wollastoniitin ominaisuuksia on listattu taulukkoon 2.

Taulukko 2. Wollastoniitin ominaisuuksia [3; 26; 27].

pH	9,9
Kovuus (Mohs-asteikko)	4,5 – 5,0
Tiheys	2,92 g/cm ³
Sulamislämpötila	1540 °C
Kosteussisältö	n. 1 %
Lämpölaajenemiskerroin	6,5 x 10 ⁻⁶ mm/°C
Öljyabsorptio	20-50g/100g
Ominaispinta-ala	0,4-4 m ² /g

Wollastoniittineulaset ovat kovia ja jäykkiä, joten materiaali toimiikin lujittavana muovien täyteaineena. Mitä suurempi pituus/halkaisija-suhde partikkeleilla on, sitä paremmat ovat täyteaineen mekaaniset ominaisuudet. Kuitenkin jopa jauhemaiset matalan pituus/halkaisija-suhteen omaavat laadut voivat lujittaa muoveja enemmän kuin liuske-maiset mineraalit [27]. Pituus/halkaisija-suhde voi olla väliltä 3-70, mutta yleensä suhde on 3-20 [3]. Wollastoniitti absorboi hyvin vähän itseensä öljyä ja vettä. Partikkelien laaja kokovalikoima, lujittava vaikutus, valkoinen väri ja edullisuus tekevät wollastoniittista hyvän vaihtoehdon muovien täyteaineeksi. Wollastoniittia käytetäänkin korvaamaan lyhyitä lasikuitulujitteita. [25-27]

2.2.6 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaatti (CaCO₃) on yleisesti käytetty muovien täyteaineena, johtuen sen edullisesta hinnasta, hyvästä saatavuudesta ja tasaisista ominaisuuksista. [25] Kalsiumkarbonaattia kutsutaan myös nimillä kalkkisälpä tai kalsiitti [2]. Kalsiumkarbonaattia saadaan kalsiittimineraalista, jonka lähteinä ovat muun muassa kalkkikivi, marmori ja liitukivi. Suurin osa kalsiumkarbonaatin esiintymistä on peräisin muinaisten merenelävien luustoista ja kuorista, ja mineraalin väri, puhtaus ja kidemorfologia riippuukin olosuhteista jotka ovat jäänteitä ympäröineet. Louhittua mineraalia jauhetaan pienemmiksi partikkeleiksi. Kalkkikiveä voidaan myös saostaa, jolloin saadaan puhtaampia ja pienempiä partikkeleita. Pintakäsittelyitä (esim. steariinihapolla) tehdään dispersion parantamiseksi ja prosessoinnin helpottamiseksi. [25; 27] Kalsiumkarbonaatin ominaisuuksia on listattu taulukossa 3.

Taulukko 3. Kalsiumkarbonaatin ominaisuuksia [3; 27].

Kovuus (Mohs-asteikko)	3
Tiheys	2,71 g/cm ³
Öljyabsorptio	13-21 g/100g
Ominaispinta-ala	5-24 m ² /g

Kalsiumkarbonaatti on pehmeäkö mineraali. Täyteaineina käytettävä puhdas kalsiumkarbonaatti on väriltään valkoista. Partikkelit ovat epäsäännöllisiä muodoltaan, ja partikkelikoko vaihtelee tyypillisesti 0,2 ja 30 µm:n välillä [3]. Materiaalin hyvinä puolina on edullinen hinta, hyvä saatavuus, laaja partikkelikokovalikoima, alhainen abraasio mineraaliksi, matala öljyn ja kosteuden absorptio, sekä helppo dispersoitavuus [2; 25; 27]. Lisäksi se parantaa mittapysyvyyttä. Kalsiumkarbonaatin lämpölaajenemiskerroin on noin 10-20 kertaa pienempi kuin PE-HD:llä, joten kalsiumkarbonaatin lisäys parantaa kyseisen polymeerin mittapysyvyyttä [3]. Kalsiumkarbonaatti parantaa myös muovin lämmönkestävyyttä [2]. Kuten kaikki mineraalit, kalsiumkarbonaatti on polymeerejä huomattavasti tiheämpää, joten se nostaa tuotteen painoa. Kalsiumkarbonaatti myös nostaa hieman polymeerin sulaviskositeettia. Täyteaineen käyttö kuitenkin alentaa tuotteen lujuutta, eikä kalsiumkarbonaatin säänkesto ole niin hyvä kuin muilla täyteaineilla. Kalsiumkarbonaatti kuitenkin nostaa polymeerien taivutuslujuutta [3]. Kalsiumkarbonaattia käytetään täyteaineena muovien lisäksi papereissa, maaleissa, liimoissa ja tiivistysaineissa. [25; 27]

2.3 Lasikuitu lujitteena

Lasi on amorfinen materiaali, joka koostuu pääosin piidioksidista (SiO₂) ja lisäksi erilaisista oksidikomponenteista (muun muassa Al₂O₃, B₂O₃, CaO, MgO) [4; 28]. Lasin valmistuksessa käytetään piihiekkää, kalkkikiveä ja boorihappoa. Lisäksi käytetään pieniä määriä muita aineita, kuten savea, hiiltä ja fluorisälpää. Yksinkertaistettuna lasia valmistetaan siten, että piidioksidia lämmitetään sen sulamislämpötilan (1720 °C) yläpuolelle ja jäähdytetään nopeasti. Näin estetään piidioksidin kiteytyminen ja saadaan aikaan amorfinen rakenne. Lujitekäyttöä varten komposiitteihin lasia valmistetaan kuitumuodossa vetämällä lasisulaa suuttimen läpi. [28]

Lasikuitu on käytetyin komposiittien lujite. Sen suosio pohjautuu laajaan tuotevalikoimaan, hyviin mekaanisiin ominaisuuksiin ja edulliseen hintaan verrattuna hiili- ja aramidikuituihin. Lasikuidun suurin etu on sen suhteellisen hyvä vetolujuus yhdistettynä edulliseen hintaan. Lisäksi sillä on korkea iskulujuus ja hyvä kemiallinen kesto. Lasikuidun haittapuolena aramidi- ja hiilikuituihin verrattuna on sen alhainen kimmokerroin, suurempi tiheys ja herkkyys väsytyskuormitukselle. Vaikka lasikuidun mekaaniset ominaisuudet ovatkin hyvät, eivät ne silti yllä hiili- ja aramidikuitujen tasolle. Lasikuituja on saatavilla erilaisina tyypeinä, joiden kemiallinen koostumus ja ominaisuudet poikkeavat toisistaan. Näistä yleisin on E-lasi, jossa yhdistyy hyvät mekaaniset ominaisuudet ja edullisin hinta. S- ja R-lasit ovat E-lasia lujempia ja lämmönkestävämpiä, mut-

ta myös kalliimpia. Kvartsikuitu on lähes puhdasta piidioksidia, ja sitä käytetään lähinnä vaativissa sähkösovelluksissa. Lasikuitua käytetään katkokuituina, jatkuvina kuituina, sekä esivalmistettuina katkokuitumattoina ja kudottuina kankaina. Lasikuitu soveltuu usealle komposiittien valmistusmenetelmälle. [4; 28] Taulukkoon 4 on koottu kolmen eri lasikuitulaadun mekaanisia ominaisuuksia.

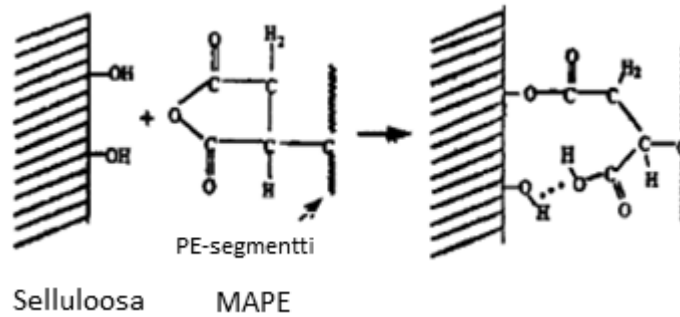
Taulukko 4. Lasikuitulaatujen mekaanisia ominaisuuksia [4].

Lasikuitu	Tiheys (g/cm³)	Vetolujuus (GPa)	Kimmokerroin (GPa)	Sulamispiste (°C)
E-lasi	2,52	2,4	73	700
R-lasi	2,55	3,6	86	800
S-lasi	2,50	3,4	88	840

2.4 KytKentäaine

Selluloosapohjaisten kuitujen käyttäminen polyolefiinien lujitteina on jossain määrin ongelmallista, sillä materiaalit eivät ole täysin yhteensopivia. Polyolefiinit ovat hydrofobisia, kun taas selluloosakuidut ovat hydrofiilisiä. Matriisin ja luonnonkuitujen ero polaarisuuksissa on myös ongelmallinen; polyeteeni on polaariton kun taas luonnonkuidut ovat polaarisia [29, s. 29-30]. Tämä materiaalien välinen yhteensopimattomuus johtaa siihen, että matriisimateriaali ei kykene kostuttamaan kuitua kunnolla, ja matriisin ja kuidun välinen adheesio jää heikoksi. Tämä vaikuttaa komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin, sillä kuormitusten siirtyminen matriisista lujitekuituihin ei tällöin ole ihanteellista. Tästä syystä kytKentäaineita käytetään parantamaan kuitujen ja matriisin välisiä sidoksia polyolefiinipohjaisilla komposiiteilla. KytKentäaineet parantavat polymeerimatriisin ja selluloosakuidun yhteensopivuutta, kuitujen dispersiota, sulakimmisuutta ja –lujuutta, sekä komposiittien mekaanisia ominaisuuksia. [3]

KytKentäaineita on erilaisia, mutta yhteistä niille kaikille on kyky muodostaa sidoksia selluloosakuitujen kanssa. Maleiiniinhydridimuunnetut polyolefiiniinit voivat koostua joko korkean tiheyden polyeteenistä tai polypropeenista. Tässä työssä käytetään maleiiniinhydridimuunnettua polyeteeniä, eli MAPE:a. MAPE sitoutuu selluloosakuituihin vety-, ioni- tai kovalenttisten sidosten kautta (kuva 6). [3]



Kuva 6. MAPE:n kiinnittyminen selluloosakuidun hydroksyyliiryhmiin, muokattu lähteestä [30].

MAPE koostuu kahdesta osasta, polyeteenistä ja maleiinianhydridistä jotka on kiinnitetty toisiinsa kovalenttisella sidoksella. Polyolefiiniosa on ketjumainen ja se muodostaa kietoutumia polymeerimatriisin ketjujen kanssa. Anhydridit ovat hyvin reaktiivisia kemiallisia yhdisteitä [31]. Maleiinianhydridi reagoi ekstruusiolämpötiloissa selluloosakuitujen hydroksyyliiryhmien kanssa, muodostaen kovalenttisia sidoksia, sekä vety- ja ionisidoksia. MAPE:a käytetään yleensä 1-5 p-% komposiittiseoksessa. [3]

3 REOLOGIA

Reologia on tieteenala, joka tutkii materiaaleihin kohdistuvia muodonmuutoksia ja materiaalien virtausta. Pääosa polymeereistä on leikkausohenevia ja viskoelastisia, ja niiden virtauskäytös on lämpötilasta riippuvaa [32]. Reologialla on suuri merkitys polymeerien prosessoinnissa. Polymeerien leikkausoheneva käytös mahdollistaa niiden sulaprosessoinnin, ja prosessointitavat hyödyntävätkin polymeerien käyttäytymistä leikkaus- ja venymämuodonmuutoksissa. Leikkausmuodonmuutos on vallitseva mekanismi ruiskuvalussa ja ekstruusiassa, venymämuodonmuutos taas on tärkeässä roolissa esimerkiksi kuidutuksessa, puhallusmuovauksessa ja kalvonpuhalluksessa. On prosessointitekniikasta riippuvaa, kumpi muodonmuutosmekanismi paremmin kuvaa materiaalin soveltuvuutta prosessille. [32; 33] Reologisten ominaisuuksien, testimetodien ja mittauksien ymmärtäminen on merkittävää onnistuneen prosessoinnin suunnittelussa.

3.1 Teoreettinen pohja

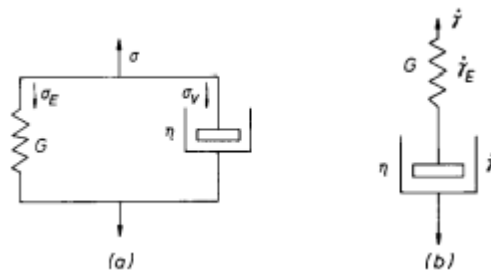
Tässä kappaleessa käydään läpi lyhyesti reologian teoreettista pohjaa. Käsiteltäviä asioita ovat muun muassa viskoelastisuus, leikkausvirtaus, virtaustyytit, viskositeetti, viskositeettimallit, polymeerien reologisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät, sekä erityisesti komposiittien ominaisuuksiin vaikuttavat asiat. Lisäksi esitellään työssä käytettävien mittausten menetelmien toimintaperiaatteita.

3.1.1 Viskoelastisuus

Viskoelastisuus on materiaaliominaisuus, joka kuvaa materiaalia jonka käyttäytymisessä on sekä viskooseja että elastisia ominaisuuksia. Viskoelastisuus on vahvasti riippuvainen ajasta ja lämpötilasta. Kun materiaaliin kohdistetaan kuormitus, ideaalin viskoosin materiaalin deformaatio on ajasta riippuvaa, ja deformaatio tapahtuu vakionopeudella. Kuormituksen poistuessa materiaali säilyy deformaationa. Viskoosin materiaalin kohdalla energiaa häviää lämpönä. Samassa tilanteessa ideaali elastinen materiaali taas deformaatioon välittömästi kuormituksen alkaessa, ja palautuu alkuperäiseen tilaansa kun kuormitus poistuu. Energiaa ei häviää lämpönä. [34; 35] Nesteet käyttäytyvät ideaalin viskoosin materiaalin tavoin, ja kiinteät aineet ideaalin elastisen aineen tavoin. Viskoelastisen materiaalin käyttäytymisessä on piirteitä molemmista, ja muodonmuutos on ajasta riippuvaa. Viskoelastisuuteen liittyvistä ilmiöistä tunnetuimpia ovat viruminen ja jännitysrelaksaatio. Viruminen tarkoittaa sitä, kun vakiokuormituksella kappale jatkaa deformaation ylläpitävää jännitusta pienenee.

kun materiaalin deformaatio pidetään vakiona. Viskoelastisuus on tärkeä polymeerien käyttäytymistä kuvaava ominaisuus. Polymeerien ja polymeeriliuosten lisäksi viskoelastista käyttäytymistä ilmentää muun muassa amorfiset materiaalit kuten lasi. [34; 35]

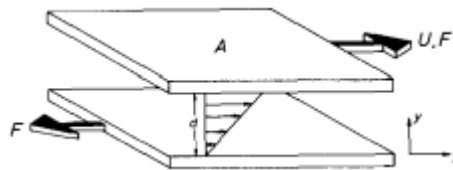
Viskoelastisuutta voidaan kuvata yksinkertaisilla malleilla joissa käytetään jousia ja vaimentimia kuvaamaan elastista ja viskoosia käytöstä. Jousi kuvaa elastista käytöstä ja vaimennin viskoosia. Maxwell-malli on yksinkertainen malli, jossa jousi ja vaimennin ovat kytkettynä sarjaan. Voigt- tai Kelvin-mallissa taas jousi ja vaimennin ovat kytketty rinnan. Näiden yksinkertaisten mallien lisäksi on lukuisa määrä monimutkaisempia malleja, joissa on yhdistetty useampia komponentteja erilaisin kytkennöin. [35] Kuvassa 7 on esitelty Kelvin- ja Maxwell-mallit.



Kuva 7. Yksinkertaiset viskoelastiset mallit; a) Kelvin-malli ja b) Maxwell-malli. [36]

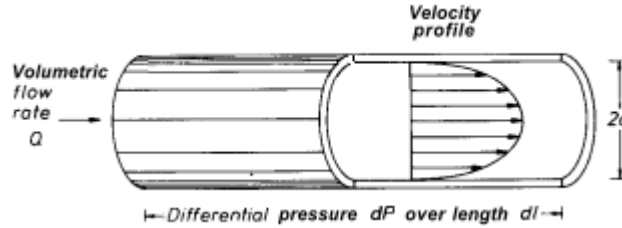
3.1.2 Leikkausvirtaus ja virtaustyytit

Yksinkertaisen leikkauksen voidaan kuvailla olevan kuin korttipino, jonka yläreunaan kohdistetaan voima. Alin kortti pysyy paikoillaan, ja ylin kortti liikkuu voiman suuntaan sen aiheuttamalla nopeudella. Ylä- ja alareunan välillä korkeus alareunasta määrittää, millä nopeudella tietty kortti liikkuu. Kuva 8 esittää kahden levyn välisen leikkauksen.



Kuva 8. Kahden levyn välinen yksinkertainen leikkaus. A on levyn pinta-ala, d levyjen välinen etäisyys ja U on nopeus jolla ylempi levy liikkuu suuntaan x. [36]

Kuvasta 8 nähdään, kuinka levyjen välisen aineen nopeus v_x riippuu aineen sijainnista levyjen välissä. Levyjen väliset nuolet kuvaavat nopeuden v_x suuruutta. Nopeus on nolla paikoillaan pysyvän alemman levyn luona, ja suurimmillaan ylemmän liikkuvan levyn vieressä. [36] Virtaus kapillaarissa on variaatio yksinkertaisesta leikkauksesta (kuva 9).



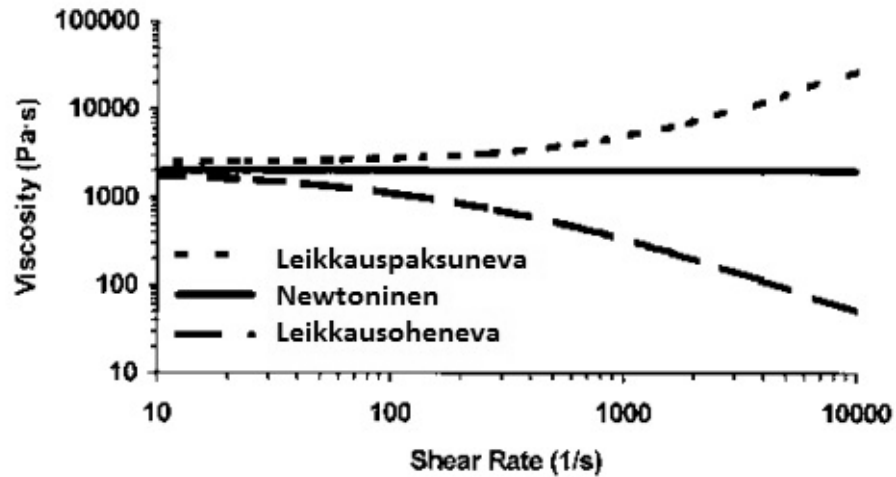
Kuva 9. Virtaus kapillaarissa. Kuvassa a on kapillaarin säde, Q on tilavuusvirta, P on paine ja l kapillaarin pituus. [36] Tekstissä ja yhtälöissä kapillaarin säteeseen viitataan lyhenteellä R .

Kapillaarissa aine kulkee paineen vaikutuksesta pitkin ympyrän muotoista suoraa kapillaaria, jonka halkaisija pysyy muuttumattomana. Nopeusprofiilissa maksimi on kapillaarin keskellä ja aineen nopeus on nolla kapillaarin seinämällä. Leikkausjännitys taas on maksimi kapillaarin seinämällä ja nolla kapillaarin keskellä. Newtonisille nesteille nopeusprofiili on parabolinen, kun taas epänewtonisille nopeusprofiili on todellisuudessa tylpän muotoinen. [36]

Viskositeetti kuvaa aineen kykyä vastustaa muodonmuutosta [37]. Kun puhutaan leikkausviskositeetista, tarkoitetaan leikkausmuodonmuutoksessa esiintyvää viskositeettia. Viskositeetti voidaan yksinkertaisimmillaan kuvata seuraavalla yhtälöllä, jossa σ on jännitys, η on viskositeetti ja $\dot{\gamma}$ on leikkausnopeus [32; 37].

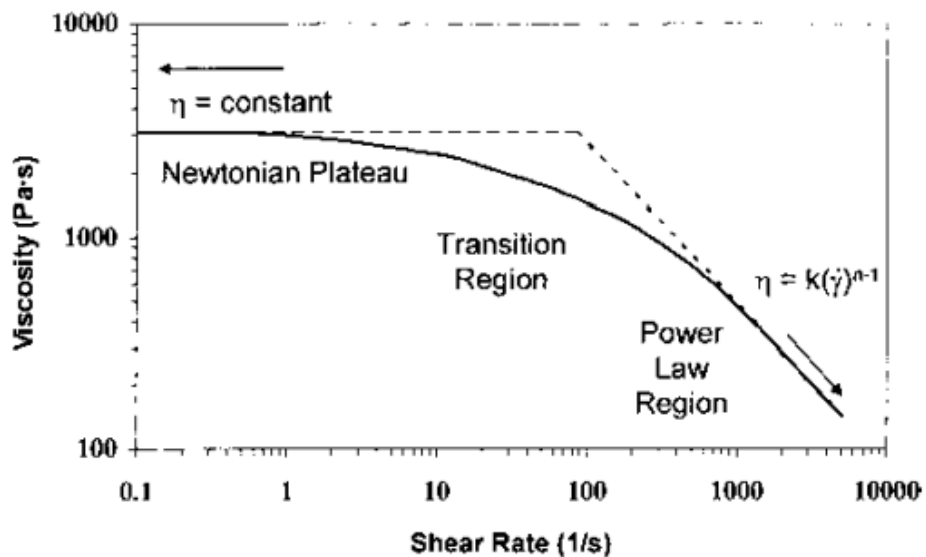
$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Yksinkertaisimmassa virtaustyyppissä deformaation ja jännityksen välinen suhde on lineaarinen. Tällöin viskositeetti on vakio eikä ole riippuvainen muodonmuutosnopeudesta. Tällaisia aineita kutsutaan *newtonisiksi* aineiksi. *Epänewtonisella* aineella viskositeetti ei ole vakio, vaan viskositeetin arvoon vaikuttaa leikkausnopeus. [32; 37- 39] Molekyylien rakenne vaikuttaa vahvasti siihen, kuinka materiaalin viskositeetti reagoi leikkausnopeuteen [39]. Polymeerien kohdalla viskositeettikäyrästä voidaan tehdä päätelmiä muun muassa moolimassajakaumasta ja polymeeriketjujen haaroittuneisuudesta [39]. Leikkausohenevalla materiaalilla viskositeetti laskee leikkausnopeuden kasvaessa. Leikkausohenevaa materiaalia kutsutaan myös pseudoplastiseksi [36]. Leikkauspaksunevalla taas viskositeetti nousee leikkausnopeuden kasvaessa. Polymeerit ovat leikkausohenevia materiaaleja. [37] Kuva 10 esittelee newtonisen, leikkausohenevan ja leikkauspaksunevan käytöksen.



Kuva 10. Tyypilliset viskositeettikäyrät newtoniselle, leikkausohenevalle ja leikkauspaksunevalle materiaalille. [37]

Epälineaarisuuden vuoksi epänewtonisilla materiaaleilla viskositeettia ei ole mahdollista kuvata yhdellä vakioarvolla, vaan sen kuvaamiseksi on käytettävä viskositeettikäyrää. Viskositeettikäyrässä kuvataan leikkausviskositeetti leikkauksenopeuden funktiona kaksoislogaritmisella asteikolla. Jännityskäyrässä taas kuvataan leikkausjännitys leikkauksenopeuden funktiona. Tyypillinen viskositeettikäyrä on kuvattu kuvassa 11.



Kuva 11. Polymeerien tyypillinen viskositeettikäyrä, jossa viskositeetti esitetään leikkauksenopeuden funktiona. Viskositeettikäyrä esitetään kaksoislogaritmisella asteikolla. Käyrän alkuosassa nollaviskositeettialueella matalilla leikkauksenopeuksilla viskositeetti on lähes vakio. Korkeilla leikkauksenopeuksilla on potenssilakialue. Näiden välissä on transiitioalue. [37]

Viskositeettikäyrästä saa tärkeää informaatiota polymeerien prosessointia ajatellen, sillä se on suoraan verrannollinen polymeerisulan prosessoinnissa vaadittuun energiamäärään [39].

Tarpeeksi alhaisilla leikkausnopeuksilla materiaalin käytös on hyvin lähellä newtonista käytöstä. Tätä aluetta jossa viskositeetti on lähes vakio, kutsutaan nollaviskositeettialueeksi. Nollaviskositeetti on vahvasti riippuvainen polymeerin moolimassasta. [38]

3.1.3 Viskositeettimallit

Polymeerien viskositeettia kuvaamaan on kehitetty erilaisia malleja. Newtonmalli on näistä yksinkertaisin, ja se kuvaa newtonisen materiaalin käytöstä. Newtonisen materiaalin viskositeetti on vakio leikkausnopeudesta riippumatta. Viskositeettikäyrässä se kuvaa vain käyrän alkuosan, joka on vakio eli niin sanotun nollaviskositeettialueen. [32] Newtonmallin matemaattinen yhtälö on kappaleessa 3.1.2 esitetty viskositeetin kaava (kaava 1).

Korkeammilla leikkausnopeuksilla leikkausohenevaa käytöstä kuvaa potenssilaki. [32; 39] Potenssilaki esitetään seuraavasti:

$$\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1}, \quad (2)$$

jossa k on materiaalikohtainen vakio (engl. *consistency factor*) ja n on potenssilaki-indeksi. Kyseinen indeksi voidaan määrittää viskositeettikäyrän kulmakertoimesta. Kun $n < 1$, aine käyttäytyy leikkausohenevasti. Leikkauspaksunevalla aineella $n > 1$ ja newtonisella aineella $n = 1$. [32; 39] Newton- ja potenssilakimallit ovat kuitenkin yksinkertaisia malleja, jotka eivät pysty kuvaamaan kuin yhdentyyppistä käytöstä viskositeettikäyrästä.

Carreau-Yasuda-malli on monimutkaisempi malli kuin edelliset. Siihen on lisätty parametri a , jonka avulla on mahdollista kuvata polymeerin nollaviskositeetti- ja leikkausohenevaa aluetta sekä niiden välistä transiitioaluetta viskositeettikäyrässä. [39] Kaava on seuraavanlainen:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a} \quad (3)$$

Näiden mallien lisäksi on lukuisia muitakin matemaattisia malleja jotka kuvaavat viskositeettikäyrän käyttäytymistä.

3.1.4 Polymeerien reologia; vaikuttavat materiaaliominaisuudet

Materiaalien sulakäyttäytyminen virtauksessa on voimakkaasti riippuvainen materiaalin rakenneominaisuuksista. Tällaisia ominaisuuksia ovat muun muassa polymeerin kemiallinen rakenne, moolimassa, moolimassajakauma ja ketjujen haaroittuneisuus. Myös usean polymeerin seostus sekä mahdolliset täyteaineet, plastisoijat, voiteluaineet ynnä muut vaikuttavat sulakäyttäytymiseen. Materiaaliominaisuuksien ulkopuolelta viskositeettiin lisäksi vaikuttavat leikkausnopeus, lämpötila, paine ja myös aika. [32; 40]

Kemiallinen rakenne vaikuttaa polymeeriketjujen liikkuvuuteen. Joustavat ja helposti liikkuvat ketjut sisältävät pääketjussaan yksinkertaisia sidoksia, jolloin ne kykenevät kiertymään sidostensa ympäri helposti. Jäykät ketjut taas sisältävät liikkuvuutta rajoittavia rakenteita ja sidoksia, kuten aromaattisia renkaita. Myös sivuryhmillä on vaikutus ketjun jäykkyyteen, erityisesti suurikokoiset sivuryhmät estävät ketjun liikkeitä ja jäykistävät sitä. Ketjun jäykkyys vaikuttaa viskositeettiin nostavasti. [40]

Moolimassa ja *moolimassajakauma* vaikuttavat polymeerien sulakäyttäytymiseen. Moolimassa on tärkein yksittäinen tekijä, joka vaikuttaa viskositeettiin. Moolimassa tarkoittaa käytännössä polymeeriketjujen pituutta, ja moolimassajakauma ketjujen pituusjakaumaa. Yleisesti ottaen matalan moolimassan polymeerit omaavat alhaisen viskositeetin, ja viskositeetti kasvaa moolimassan kasvaessa. Sulan epänewtoninen käyttäytyminen korostuu korkean moolimassan polymeereillä. [40] Moolimassan vaikutus riippuu siitä, onko ketjujen pituus tarpeeksi suuri, jotta ne voisivat muodostaa kietoutumia muiden ketjujen kanssa. Tämän kriittisen moolimassarajan ylittyessä moolimassan kasvu vaikuttaa vahvemmin viskositeettiin kuin lyhyillä ketjunpituuksilla. [41] Kapea moolimassajakauma tarkoittaa sitä, että polymeeriketjut ovat pituudeltaan samankaltaisia. Leveän moolimassajakauman polymeeri taas sisältää hyvin erimittaisia ketjuja lyhyistä pitkiin. Moolimassajakauman leveys vaikuttaa viskositeetikäyrän ulkomuotoon, tarkemmin sanottuna nollaviskositeettialueen ja leikkausohenevan alueen väliseen transitiioon. Leveän moolimassajakauman polymeereillä transitiio on loivempi kuin kapean moolimassajakauman omaavilla polymeereillä. Kapea moolimassajakauma myös siirtää transitiioaluetta korkeammille leikkausnopeuksille. Moolimassajakauman leveneminen heikentää polymeerin leikkausohenevuutta, toisin sanoen viskositeetikäyrässä leikkausohenevan alueen kulmakerroin pienenee. [39-41]

Myös *ketjujen haaroittuneisuudella* on suuri vaikutus polymeerien reologiaan. Haaroittuneisuuden määrä ja sivuketjujen pituudet vaikuttavat siihen, millainen vaikutus on viskositeettiin. Pitkät sivuketjut nostavat nollaviskositeettia matalilla leikkausnopeuksilla. Korkeilla leikkausnopeuksilla taas haaroittuneen polymeerin viskositeetti voi olla lineaarista polymeeriä alhaisempi. Tämä on mahdollista, jos haaroittuneen polymeeriketjun sivuketjut ovat tarpeeksi lyhyitä, jolloin ne eivät muodosta kietoutumia muiden ketjujen kanssa. Lyhytketjuisella haaroittuneella polymeerillä on myös kompaktimpi rakenne verrattuna lineaariseen ketjuun. Haaroittuneella polymeerillä on tällöin vähemmän vuorovaikutuksia naapuriketjujen kanssa, jolloin viskositeetti on alhaisempi kuin saman moolimassan omaavan lineaarisen ketjun. Kun sivuketjut ovat tarpeeksi pitkiä muodostamaan kietoutumia muiden ketjujen kanssa, haaroittuneisuus nostaa viskositeettia. [40; 41] Pitkät sivuketjut myös levantävät transitiioaluetta leveän moolimassajakauman tapaan [39].

Eri polymeerien seostaminen keskenään, sekä täyte- ja lisäaineiden käyttö vaikuttaa polymeerien viskositeettiin. Seoksessa käytetyt polymeerit ja niiden yhteensopiavuus vaikuttaa siihen, miten seoksen viskositeetti eroaa puhtaista lähtöpolymeereistä. Täyteaineet nostavat polymeerin viskositeettia matalilla leikkausnopeuksilla. Korkeammilla leikkausnopeuksilla vaikutus viskositeettiin ei ole yleensä yhtä voimakas. Pie-

nen muotosuhteen omaavat täyteaineet eivät yleensä vaikuta viskositeettikäyrän muotoon. Kun täyteaineen muotosuhde kasvaa, polymeerin elastinen käytös voi muuttua. Täyteaineiden yhteydessä käytetään monesti myös niiden dispersiota edistäviä lisäaineita, kuten plastisoijia. Plastisoijat alentavat viskositeettia, mutta niiden tarkka vaikutus riippuu muun muassa täyteaineen määrästä ja yhteensopivuudesta polymeerin kanssa. [40; 41]

Materiaaliominaisuuksien ulkopuolelta on myös hyvä mainita, että *lämpötila* ja *paine* vaikuttavat myös polymeerin viskositeettiin. Erityisesti lämpötila vaikuttaa voimakkaasti viskositeettiin. Lämpötilan nostaminen alentaa viskositeettia. Paineen nosto vaikuttaa nostavasti viskositeettiin, sillä se kasvattaa molekyylien välisiä kitkavoimia. Paineen vaikutus viskositeettiin on vähäisempi kuin lämpötilan. [41]

Yhteenvetona voi mainita, että voiteluaineet, plastisoijat ja vallitsevan lämpötilan nosto laskevat viskositeettia. Viskositeettia taas vuorostaan nostaa muun muassa moolimassa, paine ja täyteaineet. Myös polymeerin prosessointihistoria voi vaikuttaa merkittävästi rakenteeseen. Prosessointi voi aiheuttaa muun muassa polymeeriketjujen katkeilua mikä vaikuttaa polymeerin moolimassaan ja moolimassajakaumaan. Seosten ja täyteaineiden kohdalla prosessointi voi vaikuttaa dispersioon ja agglomeroitumiseen. [40]

3.1.5 Komposiittien reologia

Komposiittien sisältämät täyteaineet vaikuttavat koko systeemin reologisiin ominaisuuksiin. Yksinkertaistettuna täyteaineiden lisäys nostaa sulaviskositeettia ja pienentää polymeerin sulaelastisuutta. Täyteaineen vaikutuksen voimakkuus riippuu muun muassa sen tilavuusosuudesta, partikkelien muodosta, partikkelikoosta ja kokojakaumasta, dispersioasteesta sekä partikkelien ja matriisin välisestä vuorovaikutuksesta. [42]

Kuitumuotoisilla täyte- ja lujiteaineilla kuitujen pituus ja kuitutiheys vaikuttavat viskositeettiin nostavasti. Myös kuitujen pituusjakauma ja kuituorientaatio vaikuttavat viskositeettiin. Pitkät kuidut orientoituvat huonommin virtauksen suuntaan, mikä nostaa viskositeettia. Leikkausnopeus, jolla leikkausoheneva käytös alkaa, voi alentua kuitujen vaikutuksesta. Kuitujen katkeilu voi muuttaa reologisia ominaisuuksia yllättävästi. [1] Täyteaineiden yhteydessä käytetään monesti kytkentäaineita parantamaan täyteaineen adheesiota matriisiin. Kytkentäaineen käyttö voi muuttaa komposiitin reologisia ominaisuuksia voimakkaasti. Mikäli kytkentäaine toimii niin kuin sen kuuluisi ja parantaa täyteaineen ja matriisin välisiä sidoksia, se vaikuttaa nostavasti viskositeettiin. Vaikutus voi kuitenkin olla myös päinvastainen ja viskositeetti voi laskea. Tällöin kytkentäaine onkin käyttäytynyt voiteluaineen tavoin. [42]

Komposiittien kohdalla on hyvä pitää mielessä täyteaineen partikkelikoko. Partikkelikoko asettaa rajoituksia testilaitteistoille. Levy-kartio geometrian rotaatioreometrisissä partikkelikoon tulisi olla pienempi kuin kartion kärjen ja levyn välisen raon etäisyys (yleensä 50 μm), jotta olisi mahdollista saada luotettavia ja toistettavia tuloksia. Kapillaarireometrin kohdalla taas suuret partikkelit voivat tukkia kapillaarin sisääntulo-

aukon, mikä voi aiheuttaa suhteettoman suuria painehäviöitä ja täten vaikuttaa tulosten tarkkuuteen negatiivisesti. [42]

3.1.6 Luonnonkuitukomposiittien reologiset ominaisuudet

Luonnonkuitukomposiiteille on tehty jossain määrin reologisia tutkimuksia. Tähän on kerätty havaintoja sellaisista tutkimuksista, joissa matriisimateriaalina on käytetty polyolefiinia tai biohajoavaa polymeeria [1; 43-52]. Tutkimuksissa on ollut matriiseina muun muassa PE [44], PE-HD [46; 51], PP [43; 45; 47; 48; 51], Mater-Bi [1; 51; 52], maissitärkkelys [50] ja PLA/tärkkelys-seoksia [50]. Täyteaineina komposiiteissa on ollut muun muassa puujauhoa [44], pellavaa [45; 52], sisälkuitua [1; 45; 46], hamppua [47; 51], juuttia [48] ja wollastoniittia [43; 49]. Muutamassa tutkimuksessa on ollut vertailumateriaalina komposiitin täyteaineena lasia [43; 48; 49; 52]. Täyteainekonsentraatiot ovat vaihdelleet välillä 0-50 p-%. Muutamissa tutkimuksissa on käytetty myös kyt-kenttäaineena MAPE:a tai MAPP:a [45; 47; 48; 51].

Tutkimusmenetelmänä on käytetty pääasiassa rotaatioreometriä [1; 43-47; 49-52], jolla on tehty sekä rotaatio- että dynaamisia mittauksia. Kaikissa tapauksissa rotaatioreometrin geometriana käytettiin levy-levy-geometriaa. Vähäisemmässä määrin mittauksia on myös suoritettu kapillaarireometrillä [44; 45; 48] ja prosessilaitereometrillä [46; 50]. Prosessilaitereometrinä on käytetty kummassakin tapauksessa ekstruuderia, johon on kiinnitetty suoraan kapillaari- tai rakosuutin.

Yleisesti ottaen havaittiin, että komposiittien viskositeetti nousi täyteainelisäyksestä, kun verrattiin puhtaaseen polymeeriin [43; 44; 46; 48; 49; 51]. Kuitulisäys näyttää vaikuttavan lähinnä matalien leikkausnopeuksien reologisiin ominaisuuksiin, kuten nol-laviskositeettiin [47]. Tätä käsitystä vahvistaa havainto eräästä tutkimuksesta, jossa huomattiin, että eri komposiittien viskositeetit olivat lähes samoja korkeilla leikkausnopeuksilla [46]. Viskositeetin nousu on selkeämpää, kun täyteainepitoisuus on suuri, ja viskositeetin havaittiinkin nousevan, kun kuitukonsentraatiota kasvatettiin [1; 44; 45; 47].

Täyteaineen partikkelikoon vaikutuksesta eräs tutkimusartikkeli [44] totesi, että rotaatioreometrillä mitatessa pienemmän partikkelikoon täyteaineet nostivat viskositeettia enemmän kuin suuremman partikkelikoon täyteaineet. Kapillaarireometrillä mitatesa eroja ei kuitenkaan ollut havaittavissa samalla lailla. Tässä voikin olla kyseessä enemmän mittaustekninen seikka kuin varsinaisesti täyteaineen materiaaliominaisuus.

Luonnonkuitujen vaikutuksessa komposiitin reologisiin ominaisuuksiin on eroja myös kasvityypin mukaan. Tutkimuksissa havaittiin esimerkiksi että pellavalujitettujen komposiittien viskositeetti oli korkeampi kuin sisallujitettujen [45]. Juuttia käytettäessä polypropeenin kanssa komposiitin viskositeetti oli samalla tasolla vertailumateriaalina olleen PP/lasi-komposiitin kanssa [48].

Luonnonkuitukomposiittien leikkausohenevuus korostui korkeilla leikkausnopeuksilla [43]. Leikkausohenevuus myös kasvoi, kun kuitumäärää kasvatettiin komposiiti-

teissa [1; 45; 46], mikä kertoo komposiitin pseudoplastisemmasta luonteesta puhtaaseen polymeeriin verrattuna.

Matriisin kyky tunkeutua kuitujen väliin vaikuttaa selkeästi komposiitin reologisiin ominaisuuksiin. Tämä johtuu siitä, että kuitukimppujen avautuminen ja matriisin tehokas tunkeutuminen kuitujen väliin nostaa kuitujen pituus/halkaisija-suhdetta. Kuitujen tehokas erottelu nostaa komposiitin viskositeettia, kun verrataan samanlaiseen komposiittiin jossa kuidut ovat matriisissa kimputtuneina. Komposiittien viskositeetti nousi, kun käytettiin prosessointitekniikkaa, jolla raaka-aineet saatiin sekoitettua tehokkaasti. [1]

Kapillaari- ja rotaatioreometreillä mitattuna komposiittien tuloksissa saattoi olla eroja. Eräässä tutkimuksessa [45] havaittiin, että rotaatioreometrillä mitattuna erilaisten komposiittien viskositeettikuvaajissa oli havaittavaissa enemmän eroja, kun taas kapillaarireometrillä mitattuna viskositeettikuvaajat olivat hyvin samankaltaisia. Samassa tutkimuksessa todettiin, että näytteissä oli erilainen kuituorientaatio mittauksen jälkeen kapillaari- ja rotaatioreometrissä. Näytteistä otettiin SEM-kuvia ja havaittiin, että kapillaarireometrissä kuidut ovat hyvin voimakkaasti orientoituneita, kun taas rotaatioreometrissä levy-levy-geometrialla mitatuissa näytteissä kuituorientaatio oli satunnainen. Tästä pääteltiin, että kapillaarireometrissä komposiitin virtausominaisuudet ovat vähemmän alttiita kuitukonsentraation muutoksille, sillä kuidut ovat voimakkaasti orientoituneita ja kuitujen välisiä vuorovaikutuksia on huomattavasti vähemmän kuin rotaatioreometrissä.

Cox-Merz-sääntö (kappale 3.2.2, s. 34) oli paikkaansapitävä Mater-Bi/sisal-komposiitilla, jossa kuitukonsentraatio oli alhainen [1]. PP/pellava-komposiitit taas eivät noudattaneet sääntöä [45]. Toisessa tutkimuksessa [43] huomattiin, että säännön noudatus väheni sitä mukaa, kun komposiittiin lisättiin täyteainetta. Alhaisilla täyteainemäärillä Cox-Merz-sääntö voi pitää paikkaansa komposiitellakin, jos täyteainepartikkelien tai -kuitujen välillä ei ole merkittäviä vuorovaikutuksia. Sääntö ei välttämättä pidä paikkaansa komposiiteilla.

KytKentäaineen käyttö voi parantaa kuidun ja matriisin välistä adheesiota, jolloin se nostaa komposiitin viskositeettia, mutta sen vaikutus voi olla myös päinvastainen, jos kytKentäainemolekyylit jäävät sitoutumattomiksi matriisiin [45]. KytKentäaine siis parantaa kuidun ja matriisin yhteensopivuutta, mutta sillä voi olla myös plastisoiva vaikutus [47]. Twite-Kabamban johtamassa tutkimuksessa [47] havaittiin kuitumäärän ja kytKentäainekonsentraation välillä yhteys. Pienillä kuitumäärillä kytKentäainelisäys laski viskositeettia, mikä viittaa kytKentäaineen sijaitsevan pääasiassa matriisissa plastisoiden sitä. KytKentäaineen viskositeettia laskeva vaikutus kuitenkin pieneni kun kuitumäärää lisättiin. Noin 20 p-% kuitukonsentraatiolla kytKentäaineellisen ja kytKentäaineettoman komposiitin välillä ei ollut eroja viskositeetissa. Tätä korkeammilla kuitupitoisuuksilla taas kytKentäainetta sisältävän komposiitin viskositeetti oli kytKentäaineetonta korkeampi, mikä antaa ymmärtää että kytKentäaine on sitoutuneena kuitujen ja matriisin välisessä rajapinnassa. Tutkimuksessa lisäksi mainitaan, että samankaltainen havainto on tehty eri kytKentäaineilla, luonnonkuiduilla ja kuitukonsentraatioilla, joten kytKentäai-

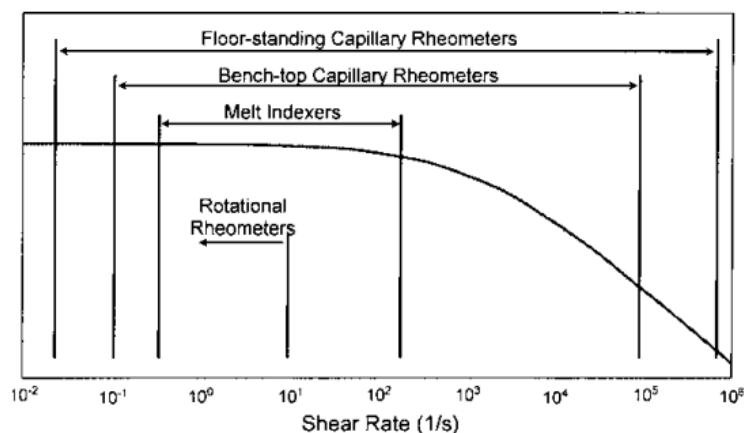
neen optimikonsentraatio tulisi aina määrittää tapauskohtaisesti. Eri tutkimuksissa kyt-kentäaineen käytön on havaittu sekä nostavan [46; 51] että laskevan [51] komposiitin viskositeettia. Myös kuitujen emäskäsittelyn ennen matriisin yhdistämistä havaittiin nostavan viskositeettia [1]. Tässä tapauksessa matriisina oli Mater-Bi.

Lämpötilan nosto laskee komposiittien viskositeettia [48-50; 52] ja vähensi komposiitin leikkausohenevuutta [1]. Myös pidennetty esilämmitysaika kapillaarireometrin sylinterissä laskee viskositeettia [48]. Eräessä tutkimuksessa [52] todettiin, että vaikka prosessointilämpötilan tulisi ideaaliolosuhteissa valita vähintään 30 °C korkeammaksi kuin polymeerin sulamislämpötila, selluloosapohjaisten luonnonkuitujen kohdalla tulee kuitenkin muistaa niiden heikko lämmönkesto. Luonnonkuitujen hajoaminen alkaa 200 °C lämpötilassa, joten prosessointilämpötilan ei tulisi ylittää sitä. Samasta syystä prosessointiaikaa tulisi lyhentää yli 150 °C lämpötiloja käytettäessä.

Dynaamisista ominaisuuksista on havaittu, että komposiitit omaavat korkeammat varasto- ja häviömodulien arvot kuin puhtaat polymeerit [1; 46]. Komposiiteilla havaittiin myös varastomodulien arvojen olevan häviömodulia suuremmat ($G' > G''$), kun puhtailla polymeereillä arvot menivät toisinpäin [45]. Tämän todettiin olevan tyyppistä käytöstä komposiiteilla. Toisessa tutkimuksessa [49] taas havaittiin, että alhaisilla kulmataajuuksilla häviömoduli oli varastomodulia suurempi ($G'' > G'$), mutta korkeammilla kulmataajuuksilla tilanne oli toisinpäin. Leikkauspiste jossa modulien keskinäinen järjestys muuttui oli noin 100 rad/s.

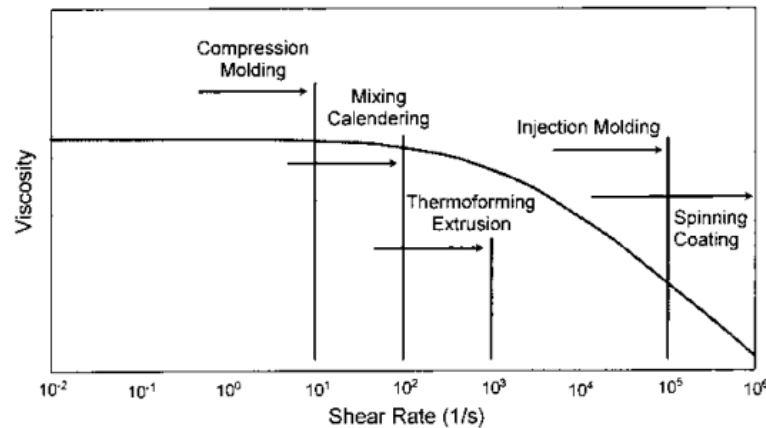
3.2 Testausmenetelmät

Reometrit ovat laitteistoja, joilla tehdään reologisia mittauksia sulille materiaaleille. Yleisimmät testauslaitteistot joilla tutkitaan materiaalien reologisia ominaisuuksia ovat kapillaarireometri, rotaatioreometri ja sulaindeksilaitte. Eri reometrit soveltuvat erilaisille leikkausnopeuksille, tätä on havainnollistettu kuvassa 12.



Kuva 12. Yleisimpien reometrityyppien leikkausnopeusalueet [37].

Kuvassa 13 taas on esimerkkinä muutaman prosessointimenetelmän käyttämiä leikkausnopeusalueita. Polymeerituotteelle suunniteltu prosessointimenetelmä tulee ottaa huomioon reometrimenetelmää valittaessa, jotta saadaan tietoa materiaalin käyttäytymisestä relevantilla leikkausnopeusalueella.



Kuva 13. Prosessimenetelmien käyttämiä leikkausnopeusalueita [37].

Reometrimenetelmillä on muitakin menetelmäkohtaisia ominaisuuksia joiden merkitys on hyvä ottaa huomioon mittauksia suunnitellessa ja tuloksia tulkittaessa. Seuraavissa alaluvuissa on esitelty työssä käytettyjen reometrimenetelmien taustaa.

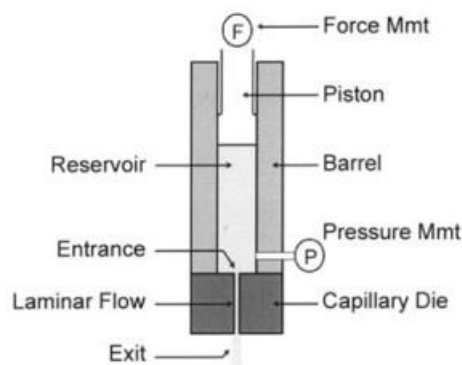
3.2.1 Kapillaarireometri

Kapillaarireometri on yksinkertainen ja helppokäyttöinen laitteisto, minkä johdosta se on hyvin yleinen vaihtoehto, kun mitataan polymeerien viskositeettia [39]. Kapillaarireometrin toimintaperiaate on, että materiaali ekstrudoidaan ohuen kapillaarin läpi sellaisella paineella, jolla saavutetaan haluttu sulan virtausnopeus. Kapillaarireometrillä on mahdollista savuttaa yleisimpien prosessointitekniikoiden käyttämät lämpötilat ja leikkausnopeudet. Tämä tekee kapillaarireometristä hyödyllisen työkalun, kun halutaan tutkia polymeerin soveltuvuutta tietyille prosessointimenetelmälle. Kapillaarireometriä voi käyttää hyödyksi myös laaduntarkkailussa, vianetsinnässä prosessoinnissa ja virtauksen mallinnuksessa. Kapillaarireometrin suurin hyöty on sen saavuttamat korkeat leikkausnopeudet, sillä esimerkiksi rotaatioreometri soveltuu vain huomattavan alhaisille leikkausnopeuksille, eikä täten korreloi suoraan varsinaisten prosessointiolosuhteiden kanssa. [32; 37] Kuitenkaan kapillaarireometrillä ei voida suorittaa luotettavia mittauksia alle 10 s^{-1} leikkausnopeuksilla [39].

Kapillaarireometrillä tehdystä mittauksesta saadaan viskositeettikäyrä (leikkausnopeus vs. leikkausviskositeetti) ja virtauskäyrä (leikkausnopeus vs. leikkausjännitys). Viskositeettikäyrästä voidaan lukea materiaalin viskositeetti leikkausnopeuden suhteen yhdessä lämpötilassa. Viskositeettikäyrän muotoon vaikuttaa moni tekijä. Siitä saatavalla tiedolla voidaan tutkia muun muassa lämpötilan, sekä lisä- ja täyteaineiden vaikutuksia muoviin. Mittaustuloksia voidaan käyttää myös optimaalisten prosessointiolosuhteiden

den määrittämiseen. Materiaalin viskositeetista voidaan tehdä myös päätelmiä esimerkiksi sen moolimassajakaumasta. [37]

Kuvassa 14 on kaaviokuva kapillaarireometristä. Laitteisto koostuu sylinteristä, männästä ja kapillaarista. Lisäksi laitteistossa on voima- ja paineanturit. Tutkittava polymeeri asetetaan sylinteriin, jossa se sulatetaan ja lämmitetään haluttuun lämpötilaan. Mäntä pakottaa sulan materiaalin kapillaarin läpi. Mäntä kohdistaa materiaaliin paineen jolla saavutetaan haluttu virtausnopeus. Kapillaarissa mitataan painehäviö. Kun virtaus on saavuttanut tasapainotilan, männän nopeutta voidaan vaihtaa, mikä muuttaa materiaalin virtausnopeutta. Laitteistossa säädeltäviä mittaussparametrejä ovat lämpötila, paine, materiaalin virtausnopeus ja suuttimen geometria. [32; 37]



Kuva 14. Kapillaarireometri [37].

Sekä suuttimen että sylinterin geometria on tunnettava tarkasti. Tyypilliset sylinterit ovat halkaisijaltaan 9-15 mm. Isompaan sylinteriin mahtuu enemmän näyttemateriaalia ja sillä saavutetaan suurempi virtausnopeus kuin pienemmällä sylinterillä samalla männän nopeudella, mutta näytteen lämmittämiseen kuluu enemmän aikaa. Sylinteri, mäntä ja suutin valmistetaan metalleista, jotta ne kestävät kulutusta. Männän täytyy sopia täydellisesti sylinteriin, ettei paluuvirtausta tapahtuisi. Suuttimen taas täytyy olla sileäpintainen ja tarkasti työstetty, sillä kapillaarin sisämitat vaikuttavat leikkausnopeuden ja viskositeetin määrittelyyn. Kapillaarisuuttimen tyypillinen halkaisija on 0,5-2 mm. Kapillaarisuuttimeen voidaan työstää sisääntulokulma, jotta polymeerisulan siirtymä sylinteristä kapillaarin ei olisi äkillinen. Tämä vähentää painehäviötä kapillaarin sisääntulossa. Männän nopeus ja kapillaarisuuttimen mitat vaikuttavat siihen, millaisia leikkausnopeuksia mittauksessa saavutetaan. [37]

Paineanturilla mitataan polymeerisulan paine lähellä kapillaarin sisääntuloa. Tämä tehdään kapillaarin painehäviön määrittämiseksi. [37]

Näennäiselle leikkausnopeudelle $\dot{\gamma}_a$ saadaan kapillaarireometrillä seuraava yhtälö [38]

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad (4)$$

jossa Q on tilavuusvirta ja R on kapillaarin säde. Leikkausnopeuden arvoa kutsutaan näennäiseksi siksi, että arvot ovat korjaamattomia virheiden osalta. Tähän palataan myöhemmin tekstissä. Leikkausjännitykselle kapillaarin seinämällä τ_w voidaan määrittää seuraavanlainen yhtälö [32; 38]

$$\tau_w = \frac{\Delta p}{2(L/R)}, \quad (5)$$

jossa Δp on sylinteristä mitattu paine ja L on kapillaarin pituus. Kun näennäisen leikkausnopeuden ja jännityksen yhtälöt yhdistetään viskositeetin yhtälöön (luvussa 3.1.2), saadaan seuraava yhtälö näennäiselle viskositeetille [38].

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_a} = \frac{\pi R^4 P}{8QL} \quad (6)$$

Kapillaarireometriassa tehdään oletus, että virtaus on täysin kehittynyttä eikä kapillaarissa tapahdu painehäviöitä. Tämä ei kuitenkaan todellisuudessa pidä paikkaansa. Tästä syystä kapillaarireometrillä mitatulle näennäiselle datalle täytyy suorittaa korjauslaskelmia joissa otetaan huomioon suurimmat virhelähteet. [40] Yllä olevilla kaavoilla lasketut arvot ovat korjaamattomina päteviä vain newtonisille aineille [39]. Yleisimmät korjaukset joita kapillaaridatalle käytetään, ovat Bagley- ja Rabinowitsch-korjaukset.

Kapillaarin sisään- ja ulostulossa tapahtuu painehäviöitä, jotka nostavat viskositeettiarvoja, jos ne jätetään huomiotta. Kapillaarin ulostulossa tapahtuva painehäviö on suhteellisen pieni, joten sen huomiotta jättäminen ei vaikuta dramaattisesti arvoihin. Sisääntulon painehäviö on kuitenkin merkittävämpi, joten sen korjaamiseksi mittausdatalle on suoritettava *Bagley-korjaus*. [33] Perinteisesti Bagley-korjaus suoritetaan tekemällä mittauksia eripituisilla kapillaareilla, joilla on sama halkaisija. Lineaarilla regressioanalyysillä eripituisilla kapillaareilla mitattujen paineiden perusteella määritetään paine nollan pituisessa kapillaarissa. Tämä määritetty paine on painehäviö Δp_e nollaetäisyydellä kapillaarin sisääntulosta. [32]. Bagley-korjaus on myös mahdollista tehdä käyttämällä nollakapillaaria. Kyseessä on kapillaari, jonka pituus on niin pieni että sen voi ajatella olevan nolla. Tällaisella kapillaarilla saadaan mitattua painehäviö suoraan. [33; 39; 40] Painehäviö Δp_e vähennetään paineen arvosta seuraavasti

$$\tau_w = \frac{\Delta p - \Delta p_e}{2(L/R)} \quad (7)$$

Teoria olettaa, että kapillaarissa virtaavan aineen nopeusprofiili on täysin parabolinen. Näin ei todellisuudessa kuitenkaan ole, vaan epänewtonisilla aineilla nopeusprofiili on muodoltaan tylppä. Nopeusprofiilin korjaukseen käytetään *Rabinowitsch-korjausta*. Rabinowitsch-korjauksessa leikkausnopeuden yhtälöön lisätään korjaustermi, joka määritetään termin n :n avulla. [39; 40] Rabinowitsch-korjaus näyttää oheiselta:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n'+1}{4n'} \right) \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (8)$$

Termi n' määritetään seuraavalla yhtälöllä.

$$n' = \frac{d(\log \tau_w)}{d(\log \dot{\gamma}_{wa})} \quad (9)$$

Epänewtonista nopeusprofiilia korjaamaan käytetään myös *Schümmer-korjausta*. Schümmer-korjauksessa määritetään leikkausnopeus siinä pisteessä, missä todellisen ja näennäisen nopeusprofiilin käyrät risteävät. Todelliselle leikkausnopeudelle saadaan yhtälö

$$\dot{\gamma} = x^* \dot{\gamma}_{wa} \quad (10)$$

Termi x^* määritellään kapillaarille seuraavalla tavalla

$$x^* = \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^{n/(n-1)}, \quad (11)$$

jossa n on potenssilaki-indeksi. On kuitenkin huomattu, että x^* :n arvo vaihtelee hyvin vähän kun $n = 0,36 - 1,2$. Näin ollen x^* :lle voidaan käyttää arvoa 0,83 ilman, että arvion käyttäminen vaikuttaa tuloksiin merkittävästi. [33]

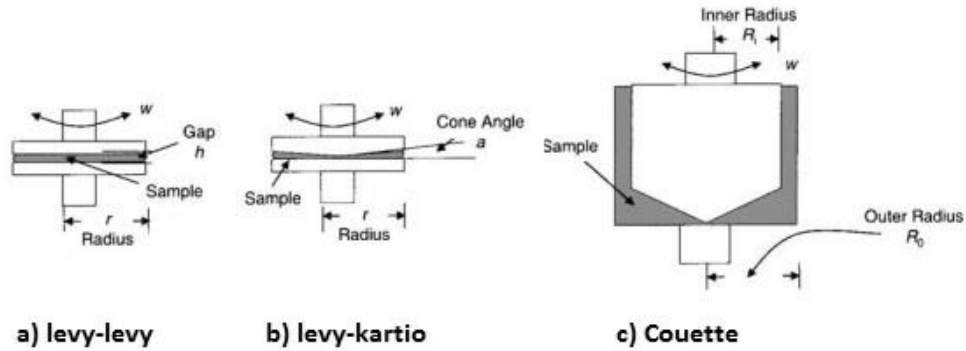
3.2.2 Rotaatioreometri

Rotaatioreometrissä leikkaus syntyy liikkuvan ja paikallaan pysyvän osan välisestä ”raahaavasta” virtauksesta (engl. *drag flow*) [32]. Rotaatioreometri soveltuu vain suhteellisen alhaisella leikkausnopeusalueella tehtäville mittauksille. Korkeammilla leikkausnopeuksilla virtaus muuttuu epästabiiliksi ja näytteeseen ilmaantuu reunamurtumia. Leikkausnopeuden kasvaessa reunamurtuma etenee ja suurenee näytteen sisälle. Reunamurtumien esiintyessä mittaustulokset eivät ole luotettavia. [39]

Rotaatioreometriin on saatavilla erilaisia geometrioita, joilla testaukset on mahdollista suorittaa. Yleisimmät näistä ovat kuvassa 15 esitelty levy-levy-, levy-kartio- ja Couette-geometriat. Näyttemateriaali asetetaan levy-levy-geometriassa kahden suoran levyn väliin. Levy-kartio-geometriassa toinen puoli on katkaistu kartio ja Couette-geometriassa näyte sijoittuu kahden sisäkkäisen sylinterin väliin. Kaikissa geometrioissa toinen puoli pysyy paikoillaan ja toinen pyörii ympäri. Materiaaliin kohdistuva leikkaus syntyy kiertoliikkeestä. Levy-kartio-geometrian suurin etu levy-levy-geometriaan verrattuna on se, että jännitys- ja virtauskentät ovat tasaisia eikä materiaalin nopeus riipu levyn säteestä [32; 38; 39]. Couette-geometriaa käytetään lähinnä nestemäisten näytteiden tutkimisessa.

Levy-kartio-geometria on levy-levy-geometriaa käytetympi, sillä leikkausnopeusprofiili on sama koko säteen alueella eikä sen suuruus riipu näytteen sijainnista levy-

lä. Levy-levy-geometriassa leikkausnopeus vaihtelee näytteessä. Levy-kartio-geometriaa käytettäessä materiaalin partikkelikoko tulisi olla tarpeeksi pieni, jotta partikkelit eivät jumiutuisi kartion kärjen ja pohjalevyn väliin aiheuttaen häiriöitä mittaukseen. Suuri määrä kiinteää materiaalia näytteessä aiheuttaa myös helposti näytteen työntymisen pois geometrian välistä. [38] Erityisesti seostettujen polymeerien kanssa partikkelikoko tulisi ottaa huomioon.



Kuva 15. Rotaatioreometrissa yleisimmin käytettäviä geometrioita, a) levy-levy, b) levy-kartio ja c) Couette. Muokattu lähteestä [38]

Rotaatioreometrillä on mahdollista tehdä kahdentyyppisiä testejä. Liikkuva levy voi pyöriä tasaisesti ympäri, jolloin näytteeseen kohdistuu tasainen leikkaus. Dynaamisessa testissä taas näytteeseen kohdistetaan oskilloiva liike eli geometrian toinen puoli liikkuu edestakaisin pienellä kulmalla. Dynaaminen testi antaa tietoa viskoosista ja elastisesta osuudesta materiaalin viskoelastisessa käyttäytymisessä. [32; 38]

Varastomoduli G' mittaa materiaaliin varastoidun energian määrää eli elastista osuutta. Häviömoduli G'' taas mittaa lämpönä hävinneen energian määrää eli viskoosia osuutta. [34] Varastomoduli G' ja häviömoduli G'' määritellään seuraavasti [32; 38]

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \right) \cos \varphi \quad (12)$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \right) \sin \varphi \quad (13)$$

Yhtälöissä φ on poikkeamiskulma (engl. *deflection angle*) [32]. Käyttämällä kulmataajuutta ω dynaamisista moduleista saadaan laskettua dynaamiset viskositeetit η' ja η'' , joista taas määritellään edelleen kompleksiviskositeetti η^* . [38]

$$\eta^* = \sqrt{(\eta'^2 + \eta''^2)} = \sqrt{\left(\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right)} \quad (14)$$

Vaimennuskerroin $\tan \delta$ määritetään jakamalla häviökerroin varastokertoimella. Vaimennuskerroin kuvaa hävinneen ja varastoituneen energian suhdetta deformaatioissa, eli

elastisen ja viskoosin osuuden suhdetta viskoelastisessa deformaatiassa. Ideaalisella elastilla vaimennuskerroin on nolla. Kun viskoelastinen käyttäytyminen koostuu tasan puoliksi viskoosista ja elastisesta osuudesta, vaimennuskerroin on 1. Ideaalisella viskoosilla vaimennuskerroin lähenee ääretöntä. [53]

Kuten on jo aiemmin todettu, rotaatio- ja kapillaarireometrit soveltuvat erilaisille leikkausnopeusalueille. Erityisesti oskilloivalla mittauksella saadaan puhtaille polymeereille tarkempia viskositeettiarvoja kuin kapillaarireometrillä. *Cox-Merz-sääntö* määrittelee, että materiaalin leikkausviskositeetti ja kompleksiviskositeetti ovat yhteneväiset kun kulmataajuuden ω ja leikkausnopeuden $\dot{\gamma}$ oletetaan olevan samat. Näin ollen eri viskositeetit voidaan piirtää samaan kuvaajaan. Tämä sääntö pätee monille puhtaille polymeereille, mutta ei kaikille seostetuille polymeereille. [32; 39]

3.2.3 Prosessilaitereometri

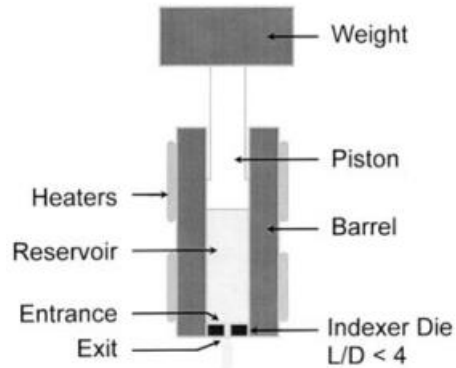
Prosessilaitereometrialla tarkoitetaan mittausten suorittamista polymeerien prosessointilaitteilla kuten ekstruuderilla tai ruiskuvalulaitteistolla. Tällöin prosessointilaitteistoon kiinnitetään kapillaari- tai rakosuutin, jolla voidaan mitata sulavirran ominaisuuksia suoraan prosessointiolosuhteissa. Tämä onkin metodin suurin etu, sillä näyttemateriaali altistuu samalle termomekaaniselle historialle kuin varsinaisessa prosessoinnissa. Perinteisessä kapillaarireometrissä näytteen sulatus suoritetaan lämmönjohtumisella, eikä materiaalia sekoiteta tai homogenisoida ennen kuin se virtaa kapillaariin [54]. Prosessilaitereometrialla saadut mittaustulokset ovat hyödyllisiä, kun arvioidaan tietyn materiaalin soveltuvuutta tietylle prosessointiteknikalle. Prosessointilaitteilla on myös mahdollista saavuttaa korkeampia muodonmuutosnopeuksia kuin perinteisillä reometreillä. [33]

Jos tunnetaan tilavuusvirta suuttimen läpi sekä painegradientti täysin kehittyneessä virtauksessa, leikkausviskositeetti on mahdollista laskea suhteellisen yksinkertaisesti. Ruiskuvalulaitteistolla näyttemateriaalin tilavuusvirtaa saadaan määritettyä suoraan. [54] Ekstruuderilla taas tilavuusvirtaa ei voi laskea suoraan ruuvien pyörimisnopeudesta ja sylinterin mitoista. Tilavuusvirran määrittämiseksi ekstrudaattia täytyy kerätä talteen tietyn ajanjakson ajan ja se punnitaan, jolloin saadaan massavirta. Massavirta voidaan muuttaa tilavuusvirraksi jakamalla se materiaalin sulatiheydellä. Tämän jälkeen saadaan tilavuusvirrasta laskettua leikkausnopeus, joka vastaa ruuvien pyörimisnopeutta. [33]

3.2.4 Sulaindeksimittaus

Sulaindeksilaitte on suhteellisen yksinkertainen laitteisto, jolla voidaan karkeasti arvioida materiaalin prosessoitavuutta. Sulaindeksilaitte muistuttaa toimintaperiaatteeltaan kapillaarireometriä (kuva 16). Sulaindeksilaitte koostuu lyhyestä kapillaarisuuttimesta, sylinteristä ja männästä, jonka päässä on paino. Tutkittava materiaali asetetaan sylinteriin, sulatetaan ja lämmitetään haluttuun lämpötilaan. Männän päässä oleva paino koh-

distaa sulaan kuormituksen, mikä pakottaa sulan materiaalin kapillaarin läpi. [37] Sulaindeksilaitteella voidaan mitata vain yksi mittapiste. Sitä käytetäänkin yksinkertaisuutensa ansiosta erityisesti nopeaan laadunvalvontaan. [32]



Kuva 16. Sulaindeksilaitteen kaavakuva [37].

Sulaindeksilaitteella mitataan aika, kuinka pitkään tietyn tilavuuden omaavalla näytteellä kestää kulkeutua kapillaarin läpi. Tulokset esitetään yksikössä g/10 min. [37] Pieni sulaindeksi-arvo tarkoittaa, että materiaalin viskositeetti on korkea. Vastaavasti korkean sulaindeksin omaavan materiaalin viskositeetti on matala. Karkeasti arvioituna polymerien kohdalla sulaindeksin arvo on käänteisesti verrannollinen moolimassaan [38]. Tyypillisesti sulaindeksilaitteessa käytetyt painot vaihtelevat välillä 2,16 kg ja 21,6 kg. Tulokset ovat riippuvaisia siitä, millaista painoa mittauksessa on käytetty. Menetelmä on herkkä laitepuhtaudelle ja käyttäjästä riippuville tekijöille (menettelytavat, näytteen valmistelu ja pakkaus sylinteriin). Sulaindeksi ei ole varsinaisesti materiaaliominaisuus, vaan sen arvot riippuvat vahvasti laitteistosta. Tämä johtuu suurimmaksi osaksi kapillaarin pienestä L/D-suhteesta, joka on tyypillisesti alle 4. Kapillaarireometreissa tämä suhde on yleensä huomattavasti korkeampi. Lyhyestä kapillaarista johtuen sulaindeksiin vaikuttaa paljon materiaalin käytös kapillaarin sisään- ja uloskäynneissä. Sulaindeksistä on mahdollista laskea viskositeetin arvo, mutta edellä mainituista syistä johtuen arvon tarkkuus on huono. [37]

Standardin ISO 1133 [55] mukaisesti sulaindeksi (engl. *melt mass-flow rate*, MFR) lasketaan seuraavan kaavan mukaisesti:

$$MFR = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (15)$$

Yhtälössä m on mittaussajassa kapillaarin läpi tullut materiaalimäärä grammoina, ja t on mittaukseen kulunut aika sekunteina.

4 TYÖSSÄ KÄYTETYT MATERIAALIT JA LAITTEISTOT

4.1 Materiaalit

Työn kokeellisessa osuudessa valmistettiin komposiitteja kahdesta eri matriisimateriaalista (korkean tiheyden polyeteeni ja Mater-Bi) ja viidestä eri täyteaineesta (pellava, sellu, wollastoniitti, kalsiumkarbonaatti ja lasi). Lisäksi kahdessa seoksessa käytettiin kytKentäaine MAPE:a. Seuraavassa osuudessa on esitelty työssä hyödynnetyt materiaalit.

4.1.1 Polyeteeni

Korkean tiheyden polyeteeni on ExxonMobil Chemical:n ExxonMobil™ HDPE HYA 600. Kyseessä on yleiskäyttöön tarkoitettu korkean tiheyden polyeteeni, jolla on hyvät prosessointiominaisuudet ja mekaaniset ominaisuudet. [56] Tuotteen ominaisuuksia on listattu taulukkoon 5.

Taulukko 5. HDPE HYA 600:n ominaisuuksia [56].

Ominaisuus	Yksikkö	Arvo	Huomioitavaa
Tiheys	g/cm ³	0,954	ExxonMobilin oma testimenetelmä
Sulaindeksi (190 °C/2,16 kg)	g/10min	0,35	ASTM D1238
Sulaindeksi (190 °C/21,6 kg)	g/10min	29	ASTM D1238
Youngin moduli	GPa	1,1	ASTM D638
Vetolujuus	MPa	23	ASTM D638
Murtovenymä	%	> 100	ASTM D638
Kovuus (Shore D, 15 sek)		62	ASTM D2240
Iskulujuus (Izod, lovettu)	kJ/m ²	9,9	ISO 180/1A

4.1.2 Mater-Bi

Tässä työssä käytetään Novamontin valmistamaa Mater-Bi-laatua CF04A. CF04A on kalvojen tuotantoon tarkoitettu polymeerilaatu. Materiaali on kosteusherkkä, eli se imee helposti nestettä kosteissa olosuhteissa, ja vastaavasti luovuttaa sitä kuivissa oloissa. Tästä johtuen raakamateriaalia saattaa joutua kuivaamaan ennen prosessointia. [57] Mekaanisia ominaisuuksia on esitelty taulukossa 6.

Taulukko 6. Mater-Bi CF04A:n ominaisuuksia [57].

Ominaisuus	Yksikkö	Arvo	Huomioitavaa
Sulamislämpötila	°C	130	Pelletti
Sulaindeksi	g/10min	7	T = 160 °C, paino 5kg
Tiheys	g/cm ³	1.23	Pelletti, T = 23 °C
Vetomurtolujuus	MPa	26	Kalvo
Murtovenymä	%	550	Kalvo
Youngin moduli	MPa	200	Kalvo

4.1.3 Pellava

Pellavakuitu on ranskalaisen Safilin-yhtiön tuottamaa 100 % pellavaa rovinkina. Lanka on matalakierteistä. Tuottajan antamien tietojen mukaan kuitujen tiheys on 1,45 g/cm³, kuitujen halkaisija on 20 µm, venymä vedossa on 1,35 %, vetolujuus 738 MPa, vetomoduuli 51,4 GPa ja ominaiskimmokerroin on 35,4 GPa. [58]

4.1.4 Sellu

Työssä käytettiin UPM:n Conifer Reinforcement-sellua. Kyseinen valkaistu kraft-sellu on tuotettu havupuista. Sellun raaka-aineina on käytetty mäntyä (pinus silvestris) ja kuusta (picea abies). Keskimääräinen kuitupituus on 2,4 mm. [59] Yksi selluarkki painoi noin 400 g.

4.1.5 Wollastoniitti

Wollastoniitti on Nordkalkin tuottamaa Norwoll 7 -laatua. Kyseessä on neulasmainen, korkean muotosuhteen omaava wollastoniittilaatu, joka on erityisesti tarkoitettu lujittavaksi täyteaineeksi. Väriltään se on valkoista. Nordkalk puhdistaa raakamateriaalit kemiallisesti, jolloin lopputuotteeksi saadaan hyvin puhdasta ja tasalaatuista wollastoniittia. Norwoll 7:ssä wollastoniitin partikkelikoko on keskimäärin 8,5 µm. Wollastoniitin kovuus on 4,5 (Mohs), tiheys 2,94 g/cm³, kosteuspitoisuus 0,04 %, öljyluku 40 g/100g ja vaaleus 88 %. [60]

4.1.6 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaatti on myös Nordkalkilta saatavaa FC 7-laatua. Kyseessä on Nordkalkin FC-sarjan kuivakalsiittituote, joka on louhittu Lappeenrannan louhoksessa korkealaatuisesta kalsiittimarmorista. Kalsiitti puhdistetaan optisella erotuksella ja vaahdotusprosessilla, jonka jälkeen tuote kuivataan ja jauhetaan. FC-sarjassa on saatavilla kolmea eri tuotetta, jotka eroavat toisistaan pääasiassa partikkelikoon suhteen. FC 7 on suurimman partikkelikoon jauhetta, keskiraekoko on 7,0 µm, katkaisupiste 30 µm, vaaleus 94 % ja öljyluku on 17 g /100g. [61]

4.1.7 Lasi

Lasikuitu on peräisin siihen erikoistuneelta 3B-nimiseltä yritykseltä. Lasikuidun tuotenimi on Advantex® ja laatu on DS 2200-13P. Kyseessä on katkokuitu, joka on erityisesti tarkoitettu lujitteeksi ekstruusiolla tai ruiskuvalulla valmistettaviin polyolefiinikomposiitteihin. Advantex®-laadut ovat booritonta E-lasia. Kuidun mekaaniset ominaisuudet ovat hyvät, se dispersoituu matriisiin erinomaisesti ja sen pitkäaikaisominaisuudet ovat hyvät. Valmistaja mainostaa, että kuidun adheesio matriisiin on erinomainen. Kuidun halkaisija on 13 μm , kuitupituus on 4,0 mm ja kosteussisältö on maksimissaan 0,05 %. [62]

4.1.8 KytKentäaine

Tässä työssä käytettävä kytKentäaine eli MAPE on Clariantin valmistama Licocene PE MA 4351, joka on maleiininhydridillä modifioitu polyeteeni erityisesti luonnonkuitujen kanssa käytettäväksi. Se on saatavana granulaattimuodossa. Tiheys huoneenlämmössä on noin 0,99 g/cm^3 ja viskositeetti 140 °C:ssa on 350 mPa*s. Valmistajan suosituksen mukaan kytKentäainetta käytetään noin 1-3 p-% komposiitissa. Määrä riippuu sovelluskohtaisesti lujitemateriaalin tyypistä, partikkelikoosta ja määrästä. [31]

Aiemmissa LUOMA-projektin töissä [63; 64] komposiiteissa on käytetty 3 p-% MAPE-kytKentäainetta. KytKentäaineen on havaittu parantavan komposiittien mekaanisia ominaisuuksia. On kuitenkin herännyt epäily siitä, että kytKentäaineen määrä olisi liian suuri pienille täyteainepitoisuuksille, jolloin kaikki kytKentäaineesta ei sitoudu selluloosakuituihin. Tästä syystä tässä työssä MAPE:n määrä on pudotettu 2 p-%:iin.

4.2 Laitteistot

Seuraavassa osiossa esitellään työssä käytetyt laitteistot.

4.2.1 Ekstruuderi

Kompaundoinneissa käytettiin kahta eri ekstruuderiä. Suuremmissa erissä käytettiin Elastopoli Oy:n tiloissa Leistritz kaksiruuviekstruuderiä, jonka ruuvien halkaisija oli 40 mm. Pienempien erien valmistukseen käytettiin Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuderiä. Ruuvien halkaisija oli 25 mm.

4.2.2 Kapillaarireometri

Työssä käytetty kapillaarireometri on Göttfert Rheograph 6000. Työssä käytettiin 30 mm kapillaaria sekä nollakapillaaria Bagley-korjausta varten. Bagley-korjauksessa nollakapillaarilla mitattu painearvo (painehäviö Δp_e) vähennetään pidemmällä kapillaarilla mitatusta painearvosta (kaava 7, s. 27). Sellukomposiitit eivät virranneet ongelmitta nollakapillaarin läpi, vaan sellupartikkelit tukkivat kapillaarin sisäänmenon. Tästä syystä sellukomposiittien Bagley-korjausta varten suoritettiin mittaukset 20 ja 10 mm kapil-

laareilla. Tässä tapauksessa Bagley-korjaus määritettiin perinteisemmin lineaarisella regressiomenetelmällä.

Bagley-korjauksen lisäksi kapillaaridatalle suoritettiin Rabinowitsch- ja Schümmer-korjaukset. Rabinowitsch-korjauksessa viskositeetin kaavan lisättiin korjaus-termi (kaava 8, s. 28). Termin n' arvo määritettiin piirtämällä Bagley-korjatut leikkaus-jännitysten ja -nopeuksien arvot kaksoislogaritmiseen kuvaajaan. Kuvaajaan piirrettyihin mittapisteisiin lisättiin toisen asteen polynomisovite. Polynomisovitteen yhtälöstä saadaan derivoimalla sen kulmakerroin, eli termi n' . Tämän jälkeen n' :n arvo sijoitettiin kaavaan 8. Tämä tehtiin erikseen kaikille mittapisteille. Schümmer-korjauksessa taas Bagley-korjatut leikkausnopeuksien ja -jännitysten arvot kerrottiin arvolla 0,83.

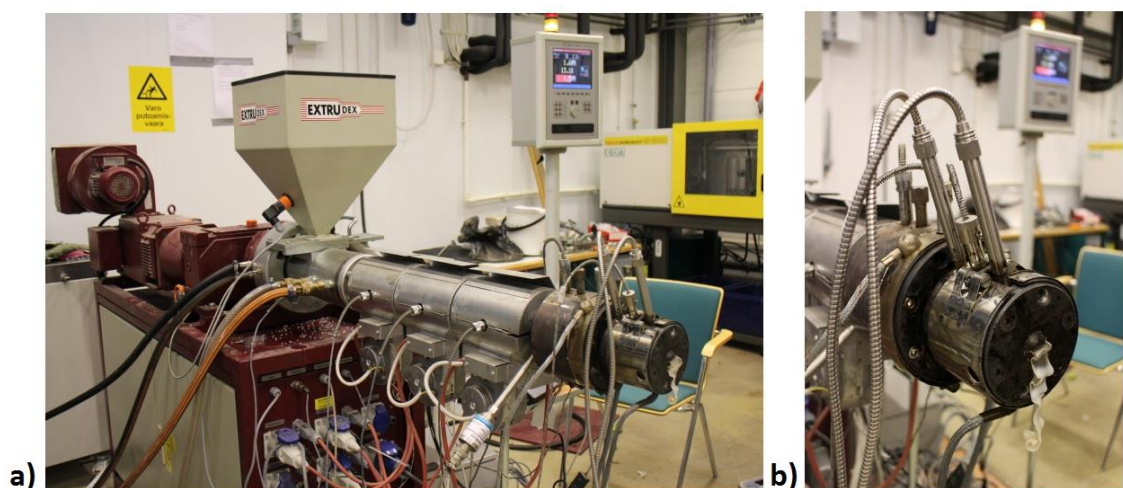
Schümmer-korjaus siirtää korjaamattomia mittapisteitä taaksepäin kuvaajassa, kun taas Rabinowitsch-korjaus siirtää pisteitä eteenpäin. Näin saadaan käytännössä tuplattua mittapisteiden määrä kuvaajassa.

4.2.3 Rotaatioreometri

Työssä käytettiin Anton Paar Physica MCR 301 rotaatioreometriä levy-kartio-geometrialla. Levyn säde oli 25 mm ja levyn ja kartion välinen etäisyys 0,053 mm. Levyn ja kartion välinen kulma oli 2 astetta.

4.2.4 Prosessilaitereometri

Prosessilaitereometrisissa mittauksissa käytettiin Extrudex ED-N 30 yksiruuviekstruuderia. Ruuvin halkaisija on 30 mm. Mittauksissa käytettiin rakosuutinta, jossa raon paksuus on 0,7 mm, leveys 15 mm ja pituus 95 mm. Rakosuuttimessa on kaksi paineanturia. Antureiden välinen etäisyys on 55 mm. Koko mittauksissa hyödynnetty laitteisto on esitelty kuvassa 17.a ja rakosuutin erikseen kuvassa 17.b.



Kuva 17. Testauksissa käytetty prosessilaitereometri, a) Extrudex ED-N 30 ekstruuderin johon on liitetty rakosuutin, sekä b) rakosuutin lähempää. Rakosuuttimesta tuleva ekstrudaattinauha on polyeteeniä.

Mittausdatalle on suoritettu Rabinowitsch-korjaus.

4.2.5 Sulaindeksilaite

Sulaindeksien mittaamiseen käytettiin Modular Flow Index MFI CEAST sulaindeksilaitetta. Mittaukset on suoritettu standardin ISO 1133 mukaisesti. Jokaiselle mitattavalle materiaalille on tehty kolme viiden mittauksen sarjaa, joiden tuloksista laskettiin keskiarvot. Näistä kolmesta keskiarvosta on edelleen laskettu keskiarvo, joka on mittausten lopullinen tulos.

5 TYÖTÄ VARTEN VALMISTETUT SEOKSET

5.1 Massaosuuden laskeminen

Täyteaineiden osuuteen seoksissa viitataan tässä työssä tilavuusprosentteilla, joten seostamista varten on laskettava kunkin seosaineen massaosuudet komposiitissa. Täyteaineen massaosuuden laskemiseen käytetään seuraavaa kaavaa [65, s. 36]

$$W_f = \frac{(\rho_m \rho_f) / (\rho_{comp} - \rho_f)}{\rho_m - \rho_f}, \quad (16)$$

jossa W_f on täyteaineen massaosuus, ρ_m on matriisin tiheys, ρ_f on täyteaineen tiheys ja ρ_{comp} on komposiitin tiheys. Komposiitin tiheyden laskemiseksi taas käytetään sekoitussääntöön pohjautuvaa kaavaa [66, s. 102]

$$\rho_{comp} = \rho_f V_f + \rho_m V_m, \quad (17)$$

jossa V_f on täyteaineen tilavuusosuus, V_m on matriisin tilavuusosuus ja tiheysmerkinnät ovat samoja kuin yllä.

5.2 Seokset

Työn kokeellista osuutta varten valmistettiin yhteensä 24 näyteseosta ja lisäksi mittaukset suoritettiin myös puhtaille matriisimuoveille. Molemmilla matriisimuoveilla (PE-HD ja Mater-Bi) valmistettiin komposiitteja yhdellä täyteainepitoisuudella (15 til-%) kaikilla täyteainevaihtoehdoilla. Täyteaineiksi valittiin kaksi selluloosapohjaista täyteainetta (pellava ja sellu), kaksi mineraalia (wollastoniitti ja CaCO_3), sekä vertailuksi lasi, joka on perinteinen komposiitin lujiteaine. Lisäksi 15 til-% pellavaa ja sellua sisältäneeseen PE-HD-pohjaiseen komposiittiin lisättiin 2 p-% kytKentäainetta (MAPE). Pellavan ja PE-HD:n seoksesta tehtiin myös kytKentäaineeton versio. Liitteestä 1 löytyy taulukko valmistetuista komposiiteista, täyteaineiden massaosuuksista ja komposiitteihin tulevien materiaalien määristä.

Puhtaista PE-HD:sta ja Mater-Bi:stä sekä sellun ja CaCO_3 :n 15 til-%:n seoksista (PE-HD-seoksessa MAPE mukana) tehtiin prosessilaitereometriset mittaukset, minkä vuoksi näistä komposiiteista valmistettiin isommat näyte-erät (5,0-10,0 kg). Muista seoksista valmistettiin 500 g näyte-erät.

5.3 Kompaundointi

Näyte-erien kompaundointi suoritettiin kahdella eri laitteistolla. Suuremmat näyte-erät valmistettiin Leistritz kaksiruuviekstruuderilla Elastopoli Oy:n tiloissa Sastamalassa. Suuremmat näyte-erät valmistettiin Mater-Bi- ja PE-HD-komposiiteista, jotka sisälsivät 15 tilavuusprosenttia sellua ja kalsiumkarbonaattia.

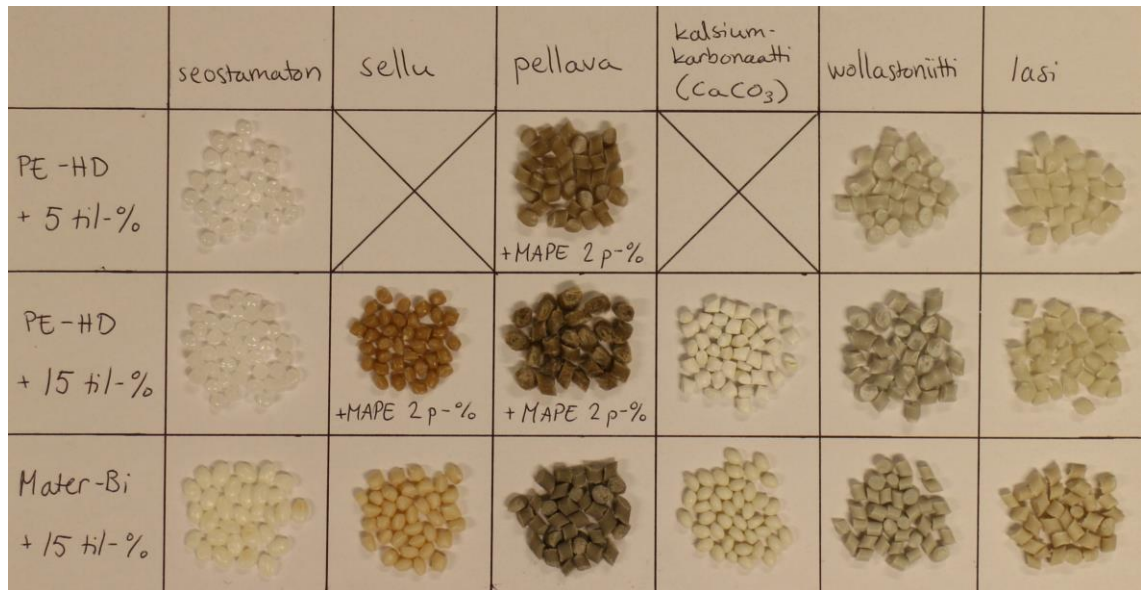
Kompaundointia varten selluarkit rouhittiin karkeaksi jauheeksi. Ennen prosessointia raaka-aineet punnittiin ja sekoitettiin. Taulukko raaka-aineiden määristä ja näyteerien koosta löytyy liitteestä 1. Prosessointilämpötila oli polyeteenikomposiiteilla 190 °C ja Mater-Bi-pohjaisilla komposiiteilla 160 °C. Ruuvien kierrosnopeus oli 100 rpm. Sellua sisältävät komposiitit (sekä polyeteeni- että Mater-Bi-pohjaiset) prosessoitiin kahteen kertaan. Tällä pyrittiin varmistamaan se, että sellukuidut ovat varmasti sekoituneet tasaisesti polymeerimatriisiin ja granulaatit ovat tasalaatuisia. Ensimmäisen ajon jälkeen granulaatteja kuivattiin reilun tunnin ajan, jonka jälkeen ne prosessoitiin uudelleen. Polyeteenikomposiitteja kuivattiin 120 °C:ssa, ja Mater-Bi-komposiitteja kuivatettiin 100 °C:ssa. Ekstruusioprosessissa syntyy jonkin verran materiaalihävikkiä laitteistoa puhdistettaessa ja materiaalierä vaihdettaessa, joten todellinen saanto oli pienempi kuin ekstruuderin syötetty materiaalmäärä. Ekstrudaatin granulointi tapahtui automaattisesti ekstruuderin liitettyllä laitteistolla.

Komposiitteja prosessoitaessa oli selkeästi havaittavissa, että työssä käytetty polyeteenilaatu oli huomattavasti jäykempää ja huonommin virtaavaa kuin Mater-Bi. Polyeteenin ja sellun komposiitti oli selkeästi tummempaa väriltään kuin Mater-Bi:n ja sellun komposiitti. Mater-Bi:stä lähti prosessoitaessa sille hyvin ominainen maissimainen tuoksu.

Pienemmät kompaundointierät (pellavaa, wollastoniittia ja lasia sisältävät komposiitit) valmistettiin Tampereen teknillisen yliopiston tiloissa. Laitteistona käytettiin Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuderia. Ruuvien halkaisija oli 25 mm. Kompaundointia varten pellavarovinki katkottiin noin 10 cm:n pituisiksi pätkiksi ja sitä kuivattiin reilu vuorokausi 80 °C:ssa. Wollastoniittia kuivattiin pari tuntia ennen prosessointia 120 °C:ssa. Myös Mater-Bi:ä kuivattiin ennen kompaundointia vuorokausi 60 °C:ssa.

Brabenderillä kompaundointi vaati enemmän käsityötä kuin aiempiin näyteseoksiin käytetty Leistritz. Jokaista seosta varten laskettiin muovin syöttönopeus ja täyteaineen syöttömäärä minuutissa. Täyteaineet punnittiin eriin ja ne syötettiin hopperiin kahdessa erässä minuutin aikana. Pellavan kohdalla syöttömääriä oli useampia, sillä pellavaa oli määrällisesti paljon ja haluttiin varmistaa pellavakuitujen tasainen jakautuminen komposiittiin. Ajoajat seoserialle olivat väliltä 15 – 30 min. Kompaundointi vaati kolmen ihmisen työpanoksen; yksi syötti täyteaineita hopperiin, toinen veti ekstrudaattia ja kolmas punnitsi seuraavia täyteaine-eriä, leikkasi ekstrudaattia lyhyemmiksi pätkiksi ja syötti ne granulaattoriin.

Kaikki työtä varten valmistetut komposiittigranulaatit on kuvattu kuvaan 18. Kuva löytyy suurempana liitteestä 1.



Kuva 18. Työtä varten valmistetut komposiitit. Ylärivillä on 5 til-% täyteaineita sisältävät polyeteenikomposiitit ja keskimmaisella rivillä on 15 til-% täyteaineita sisältävät polyeteenikomposiitit. 15 til-% täyteaineita sisältävät Mater-Bi-komposiitit ovat alimmalla rivillä. Ensimmäisessä sarakeessa on seostamattomat puhtaat polymeerit, ja seuraavista sarakeista löytyvät sellu-, pellava-, kalsiumkarbonaatti-, wollastoniiitti- ja lasikomposiitit. Kuvasta puuttuu polyeteenin ja pellavan komposiitti joka ei sisällä kytkentäainetta.

Sellu- ja kalsiumkarbonaattiseokset on valmistettu eri ekstruuderilla kuin muut komposiitit, ja granulaattien ulkonäössä on selkeä ero. Ulkonäköerot johtuvat lähinnä granulointitavasta. Komposiiteissa on myös selkeä ero ulkonäössä täyteaineittain. Selluloosapohjaisten täyteaineiden komposiitit ovat selkeästi rusehtavan sävyisiä, kun taas mineraalitäyteainetta sisältävät ovat harmahtavia tai valkoisia. Lasikuitua sisältävät komposiitit ovat sävyltään vaaleita. Polyeteenin komposiitit ovat väreiltään selvästi vaaleampia kuin Mater-Bi:n, paitsi selluloosapohjaisten täyteaineiden osalta. Polyeteenin ja sellun sekä pellavan komposiitit ovat huomattavasti tummempia väriltään kuin vastaavat Mater-Bi-komposiitit. Oletettavasti tämä johtuu siitä, että polyeteenin prosessointilämpötila (190 °C) on hyvin lähellä selluloosakuitujen hajoamislämpötilaa (noin 200 °C). Selluloosakuiduissa on todennäköisesti tapahtunut jossain määrin palamista.

Pellavakomposiitit ovat hyvin rouheisia ulkonäöltään, erityisesti polyeteenikomposiiteissa. Pellava, wollastoniiitti ja lasi vaikuttaisivat sekoittuvan paremmin Mater-Bi:hin kuin polyeteeniin, sillä Mater-Bi-komposiitit ovat tasaisempia ja siistimpiä ulkonäöltään. Suurimmaksi osaksi tämä johtuu varmastikin siitä, että Mater-Bi on huomattavasti juoksevampaa sulana kuin korkeatiheysinen polyeteeni. Tämä edesauttaa täyteaineiden sekoittumista Mater-Bi:hin. Pellavan kohdalla adheesiota polyeteeniin voi huonontaa myös materiaalien yhteensopivuusongelmat.

Sellukomposiitit sisälsivät jossain määrin paljaalla silmällä havaittavia pieniä sellupaakkuja. Kuvasta 18 paakkuja ei valitettavasti erota kunnolla.

Myös täyteainepitoisuuksien välillä on selkeä sävyero. Pienemmän täyteainepitoisuuden sisältävät polyeteenikomposiitit ovat väriltään vaaleampia kuin komposiitit joissa on 15 tilavuusprosenttia täyteainetta.

6 TULOKSET

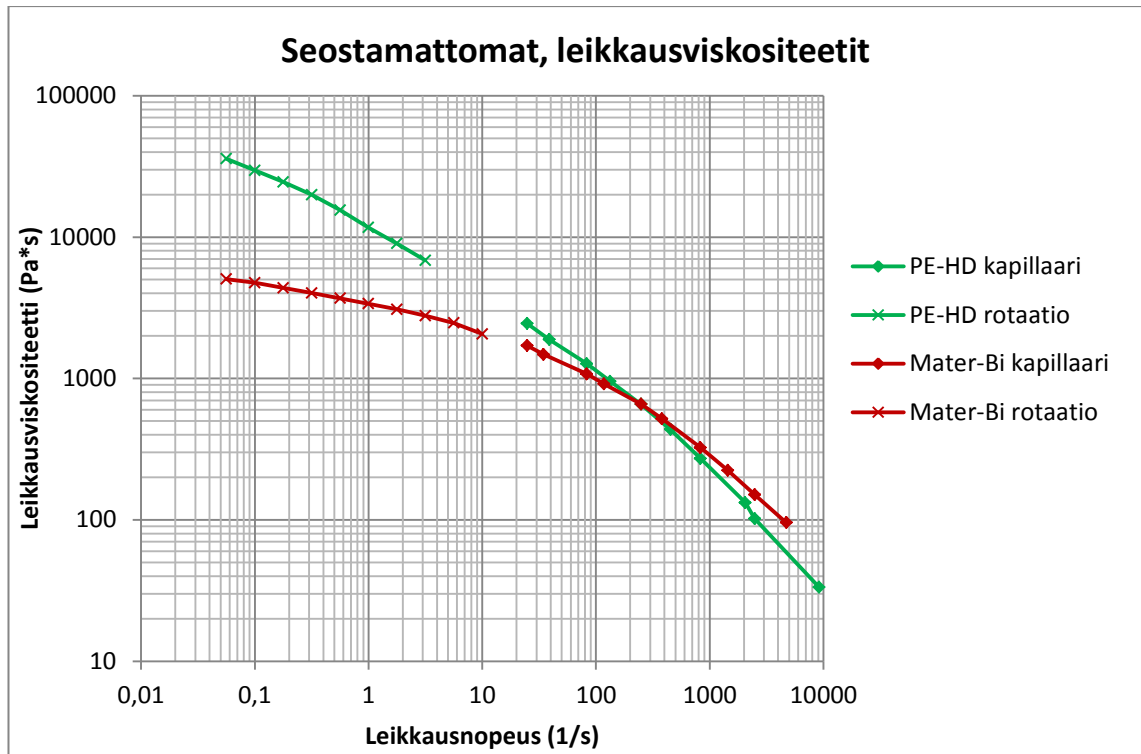
Tässä luvussa esitellään eri mittausmenetelmien tuloksia viskositeetin, dynaamisten ominaisuuksien sekä sulaindeksien osalta. Polyeteeniseokset on testattu pääasiassa lämpötilassa 200 °C, lisäksi osalle komposiiteista on suoritettu mittaukset lämpötilassa 160 °C. Mater-Bi-seokset on testattu lämpötilassa 160 °C.

6.1 Viskositeetti

Viskositeettia tutkittiin sekä kapillaarireometrillä että rotaatioreometrillä. Rotaatioreometrillä tehtiin rotaatiomittauksia leikkausviskositeetin määrittämistä varten sekä dynaamisia mittauksia kompleksiviskositeetin määrittämiseksi. Kappaleissa 6.1.1 - 6.1.5 on piirretty samoihin kuvaajiin sekä rotaatioreometrillä että kapillaarireometrillä saatu data. Alhaisten leikkausnopeuksien käyrät (leikkausnopeuteen 10 1/s asti) ovat rotaatioreometrimittauksista ja korkeammilla leikkausnopeuksilla sijaitseva viskositeettikäyrä on kapillaarireometrimittauksista. Tarkat mittaustulokset taulukkomuodossa löytyvät liitteestä 2.

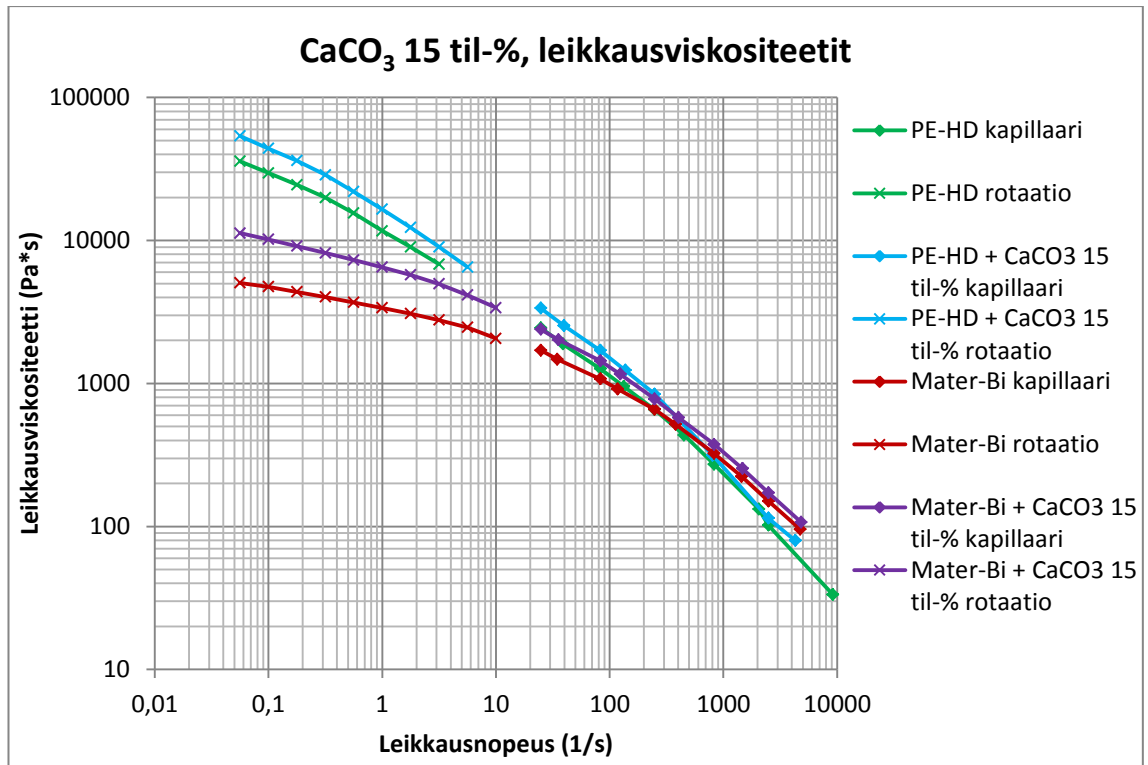
6.1.1 Leikkausviskositeetti

Leikkausviskositeettia mitattiin sekä rotaatio- että kapillaarireometrillä. Kuten edellä todettiin, kuvaajien alkuosa koostuu rotaatioreometrimittauksista ja loppuosa kapillaarimittauksista. Kapillaaridatalle on suoritettu Bagley-, Rabinowitsch- ja Schümmerkorjaukset virhelähteiden poistamiseksi. Kuvissa 19 - 24 on leikkausviskositeettikäyrät jaoteltuna käytetyn täyteaineen mukaan. Täyteaineita sisältävien komposiittien kuvaajiin on myös lisätty seostamattomien polymeerien viskositeettikäyrät vertailun vuoksi.



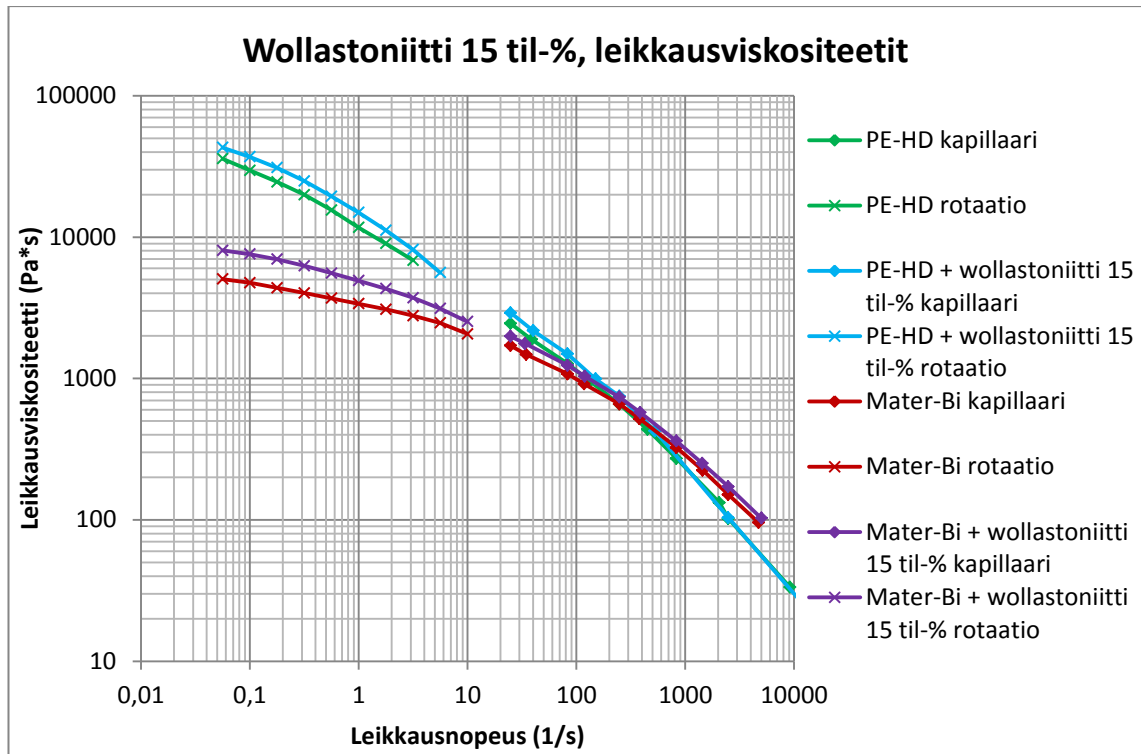
Kuva 19. Puhtaiden polymeerien leikkausviskositeettikäyrät.

Seostamattomien polymeerien leikkausviskositeettikäyrät on koottu kuvaan 19. Matalilla leikkausnopeuksilla polyeteenin viskositeetti on huomattavasti Mater-Bi:n viskositeettia korkeampi. Polyeteenin leikkausohenevuus on kuitenkin Mater-Bi:ä voimakkaampaa, joten leikkausnopeuden kasvaessa polyeteenin viskositeetti laskee alle Mater-Bi:n arvojen.



Kuva 20. 15 til-% kalsiumkarbonaattia sisältävien komposiittien leikkausviskositeettikäyrät.

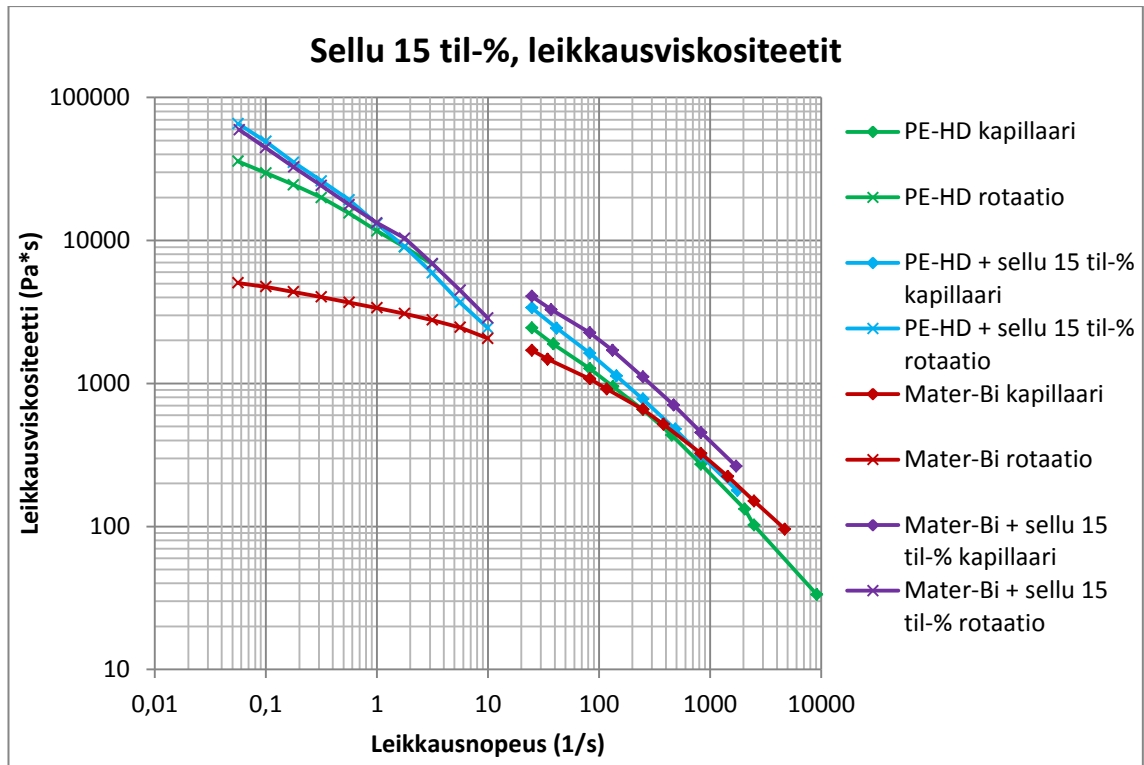
Kuvassa 20 taas on 15 til-% kalsiumkarbonaattia sisältävien seosten viskositeettikäyrät. Viskositeettiä ovat selkeästi korkeampia kuin puhtailla polymeereillä, mutta käyrät ovat samanmuotoisia täyteaineesta huolimatta. Kalsiumkarbonaatin vaikutus viskositeettiin on suurempi Mater-Bi:llä kuin polyeteenillä. Polymeerien leikkausohenevuus kasvaa hieman kalsiumkarbonaattilisäyksestä, mutta vaikutus ei ole huomattavan suuri.



Kuva 21. 15 til-% wollastoniittia sisältävien komposiittien leikkausviskositeettikäyrät.

Wollastoniitin vaikutus kummankin polymeerin sulavirtaukseen on melko pieni korkeilla leikkausnopeuksilla. Kummankin komposiitin leikkausviskositeetti on puhdasta polymeeriä suurempi, mutta ero on pieni. Wollastoniitti ei ole myöskään vaikuttanut erityisesti polymeerien leikkausohenevuuteen.

Wollastoniitti nostaa huomattavasti vähemmän komposiittien viskositeettia verrattuna kalsiumkarbonaattiin. Valmistajan ilmoittama partikkelikoko on molemmilla mineraaleilla suurin piirtein samaa kokoluokkaa, mutta suurin ero partikkelien välillä onkin niiden muodossa. Wollastoniitti on muodoltaan neulasmaista, ja muotonsa ansiosta se orientoituu helpommin kuin epäsäännöllisen muotoinen kalsiumkarbonaatti.



Kuva 22. 15 til-% sellua sisältävien komposiittien leikkausviskositeettikäyrät. Polyeteenikomposiitit sisältävät lisäksi 2 p-% MAPE-kytkentäainetta.

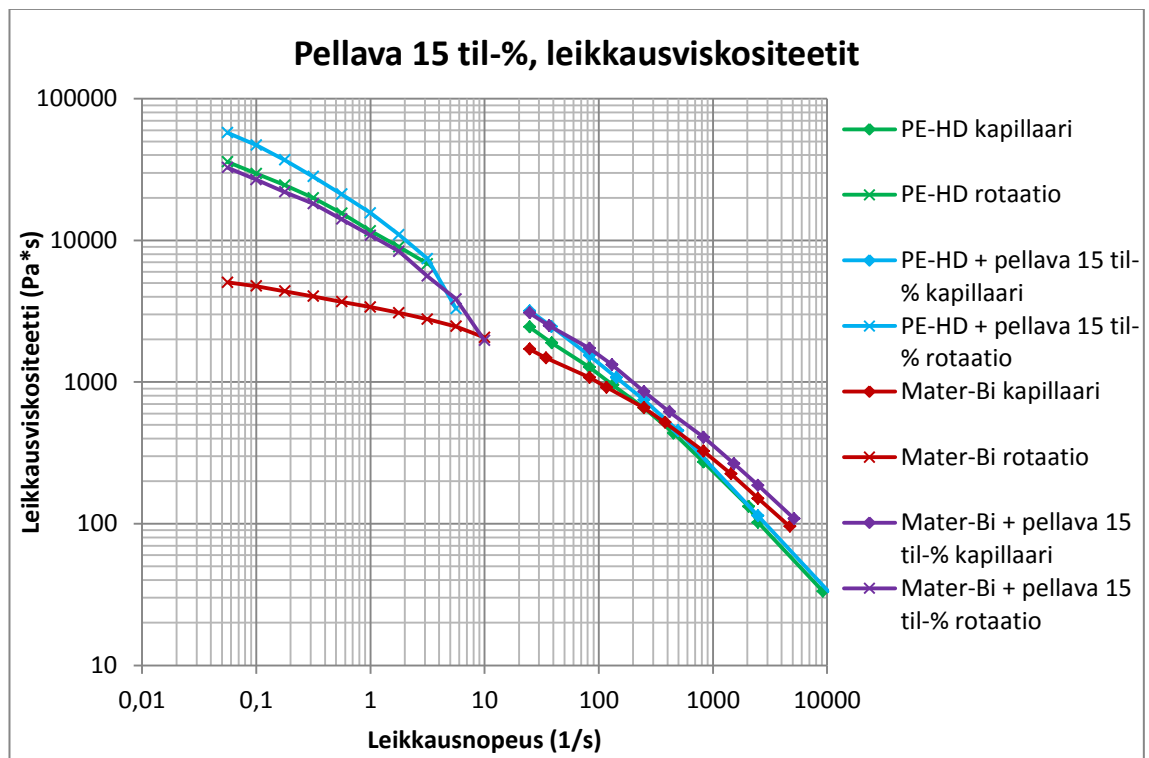
Sellua 15 til-% sisältävien seosten viskositeettikäyrät löytyvät kuvasta 22. Rotaatio- ja kapillaarireometreillä saatujen mittaustulosten välillä on selkeä epälineaarisuus. Mittausdatat kahden testausmenetelmän välillä eivät osu samalle viivalle. Tämä johtuu todennäköisesti rotaatioreometrimittauksen luonteesta ja sellupartikkelien koosta. Erityisesti rotaatioreometriä käytettäessä sellukomposiittien kanssa koettiin mittausteknisiä ongelmia. Rotaatioreometriä käytettäessä riski reunamurtuman aiheuttaman epästabiiliuden syntyyn on suuri. Sellukomposiittien kohdalla oli havaittavissa kyseistä käytöstä leikkausnopeuden kasvaessa. Tästä syystä viskositeettiä laskevat nopeammin kuin mitä ne laskisivat, jos mittaus olisi ollut täysin stabiili. Epästabiiliuden määrä mittauksissa on voinut johtua siitä, että sellupartikkelit ovat kooltaan melko isoja levy-kartio-geometriaan. Sellukomposiittien kohdalla tasaisemmat mittaustulokset olisi saattanut saada levy-levy-geometriaa käyttämällä. Levy-levy-geometriassa levyjen välinen etäisyys on koko alueella vakio, eikä pienene levy-kartio-geometrian tavoin. Tällöin sellun suuri partikkelikoko ei välttämättä olisi vaikuttanut mittaukseen niin suuresti.

Sellukomposiitit olivat ongelmallisia myös kapillaarireometrissä. Sellupartikkeleilla on taipumus agglomeroitua keskenään kasautumiksi. Nämä kasautumat olivat silminhavaittavissa komposiiteissa. Sellupartikkelit tukkivat kapillaarireometrissä nollakapillaarin. Tästä johtuen mittaukset eivät olleet tasaisia, ja sellukomposiittien kohdalla Bagley-korjaus oli suoritettava perinteisellä menetelmällä käyttäen eripituisia kapillareja.

Sellulisäys vaikutti erityisesti Mater-Bi:n leikkausohenevuuteen. Sen leikkausoheneva käytös voimistui huomattavasti verrattuna puhtaaseen polymeeriin ja muita täyteaineita sisältäviin komposiitteihin. Sellun käyttö täyteaineena nosti viskositeettia

sekä polyeteenillä että Mater-Bi:llä, mutta vaikutus on erityisen suuri Mater-Bi:n kohdalla. Erityisesti matalilla leikkausnopeuksilla Mater-Bi:n ja sellun komposiitin leikkausviskositeetti on samaa suuruusluokkaa korkean tiheyden polyeteenin kanssa.

On hyvä huomioida, että mittausteknisistä ongelmista johtuva mittaustulosten epäluotettavuus ei kerro materiaalin todellisesta käytöksestä. Kuvassa 22 sellukomposiittien rotaatioreometrimittausten kolme viimeistä mittapistettä ovat reunamurtuman vuoksi epäluotettavuudeltaan suuria, eivätkä kuvasta materiaalin todellista viskositeettia kyseisellä leikkausnopeuden alueella. Mittapistet on kuitenkin haluttu ottaa mukaan kuvaajaan havainnollistamaan sellukomposiittien kanssa koettuja ongelmia mittausten aikana.



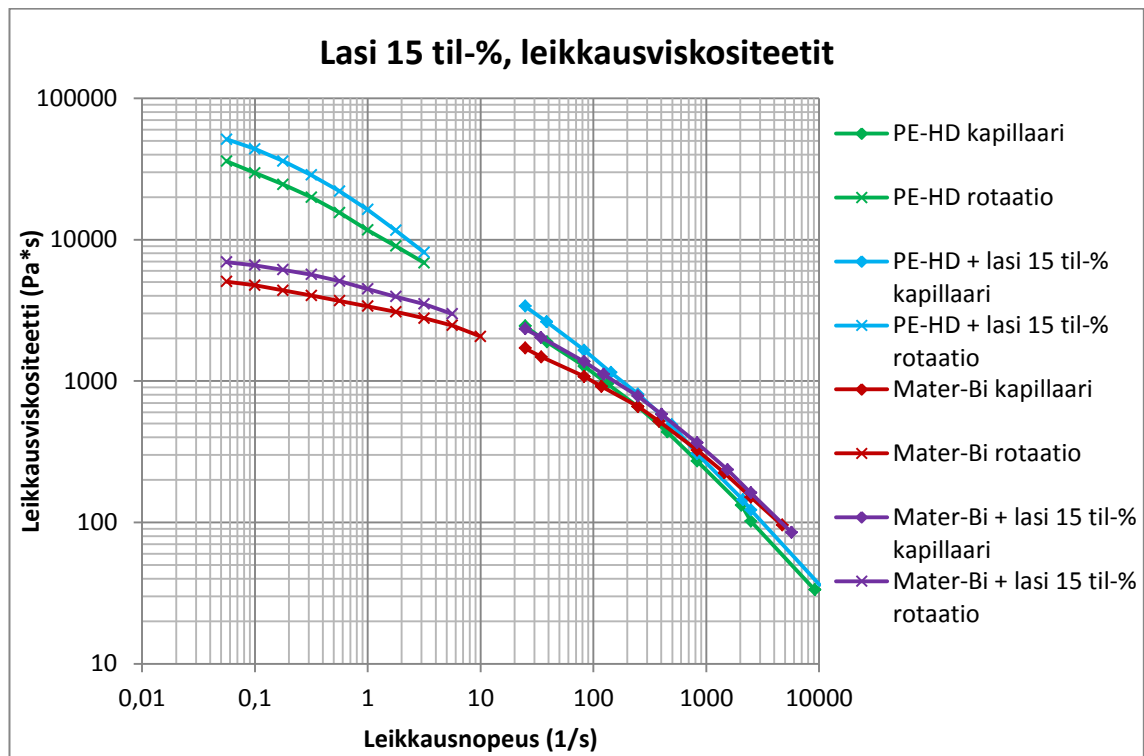
Kuva 23. 15 til-% pellavaa sisältävien komposiittien leikkausviskositeettikäyrät. Polyteenikomposiitit sisältävät lisäksi 2 p-% MAPE-kytkentäainetta.

Myös 15 tilavuusprosentin lisäys pellavaa täyteaineena nosti komposiittien leikkausviskositeettia. Viskositeetin nousua tapahtui sekä polyeteeni- että Mater-Bi-komposiiteilla, mutta vaikutus oli selkeämpi Mater-Bi-komposiitilla. Tämä voisi viitata siihen, että pellavakuitujen adheesio matriisiin on ollut tehokkaampi tärkkelypohjaisella Mater-Bi-polymeerillä kuin polyeteenillä. Täyteaineen vaikutus viskositeettiin pieneni leikkausnopeuden kasvaessa. Polymeerien leikkausohenevuus kasvoi pellavalisäyksestä.

Alemmilla leikkausnopeuksilla rotaatioreometrillä mitatessa pellavakomposiiteilla on havaittavissa samankaltaista käytöstä kuin sellukomposiiteillakin. Viskositeetti laskee nopeammin kuin pitäisi. Toisin kuin sellukomposiittien kohdalla, pellavakomposiiteilla epästabiilius ei ala välittömästi, vaan vasta korkeammilla leikkausnopeuksilla. Rotaatioreometrillä mitattujen käyrien alkuosa näyttää hyvältä, joten komposiittisula

on käyttäytynyt stabiilisti alhaisilla leikkausnopeuksilla. Kuten sellunkin kohdalla, viskositeettirvojen voimakas lasku leikkausnopeutta nostettaessa johtuu todennäköisesti pellavapartikkelien suurehkoista koosta rotaatioreometrin levy-kartio-geometriaan.

Kapillaarireometrissä pellavan kohdalla ei ollut samanlaisia täyteaineen aiheuttamia ongelmia mittauksia suorittaessa kuin sellulla. Pellavakuidut eivät tukkineet nol-lakapillaaria kapillaarireometrissä kummallakaan matriisipolymeerillä. Tämä viittaisi siihen, että pellavakuidut ovat sekoittuneet hyvin matriisiin, eivätkä ne ole muodostaneet kasautumia sellukuitujen tavoin.

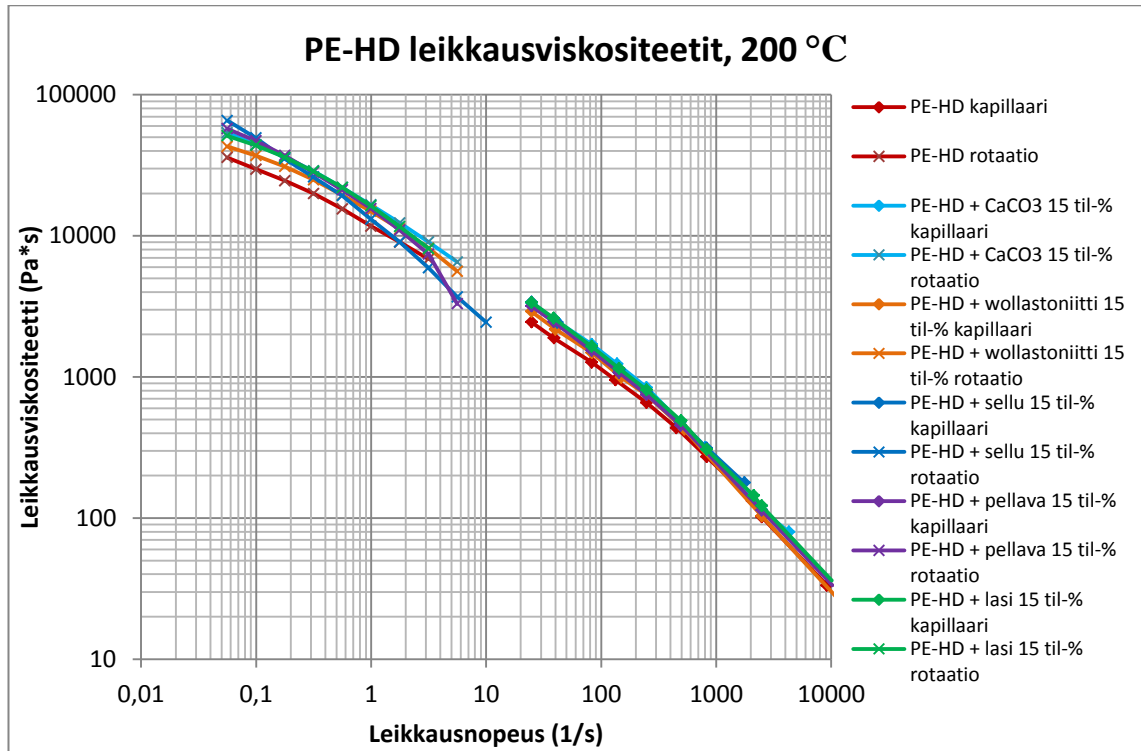


Kuva 24. 15 til-% lasia sisältävien komposiittien leikkausviskositeetikäyrät.

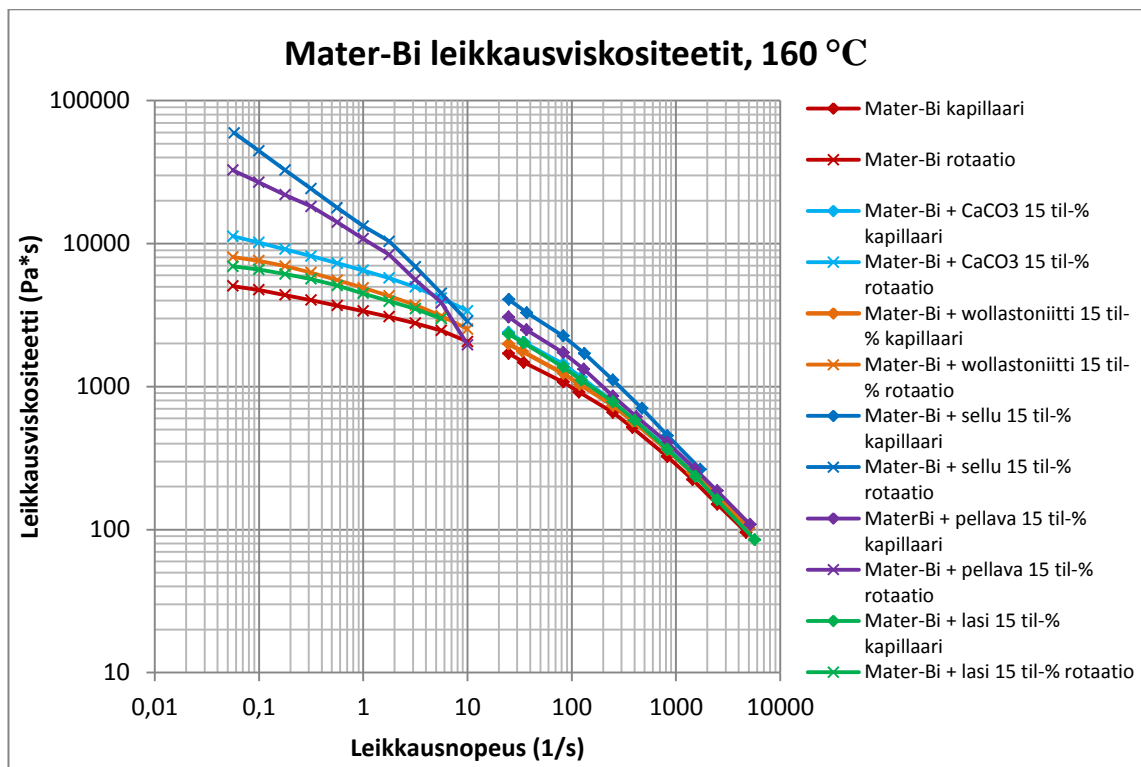
Molempien polymeerien viskositeetti nousi lasikuidun vaikutuksesta. Viskositeetin nousu oli samansuuruinen kummallakin materiaalilla, joten lasikuitujen adheesio matriisimateriaaliin on ollut samankaltaista kummassakin komposiitissa. Leikkausohenevuus kasvoi hieman, mutta lasikuitujen vaikutus polymeerien sulavirtaukseen on kohtuullisen vähäinen.

6.1.2 Täyteaineen vaikutus viskositeettiin

Täyteainetyypin vaikutusta matriisimateriaalin viskositeettiin testattiin käyttämällä täyteaineina sellua, pellavaa, kalsiumkarbonaattia, wollastoniittia ja lasia. Täyteainetta lisättiin 15 til-%, lisäksi pellavaa ja sellua käytettäessä polyeteeniin lisättiin 2 p-% MA-PE-kytkentäainetta. Mittaustulosten viskositeetikäyrät on koottu matriisimateriaaleittain kuviin 25 ja 26.



Kuva 25. 200 °C:ssa mitattujen polyeteeniseosten leikkausviskositeetit.



Kuva 26. Mater-Bi-seosten leikkausviskositeetit.

Kaikki täyteaineet vaikuttivat viskositeettiin nostavasti. Täyteaineet nostivat leikkausviskositeettia erityisesti matalilla leikkausnopeuksilla, korkeammilla leikkausnopeuksil-

la vaikutus viskositeettiin ei ole niin merkittävä. Tämä pätee erityisesti polyeteenikomposiitteihin, Mater-Bi-komposiittien kohdalla täyteaineiden vaikutukset ovat selkeämpiä. Alhaisilla leikkausnopeuksilla kalsiumkarbonaatti nosti polyeteenin viskositeettia 200 °C:ssa 50,0 %. Mater-Bi:n viskositeettia kalsiumkarbonaatti nosti 122 %. Sellu taas nosti polyeteenin viskositeettia 200 °C:ssa 83,1 %. Mater-Bi:n viskositeetti nousi sellulisäyksestä yli 11-kertaiseksi.

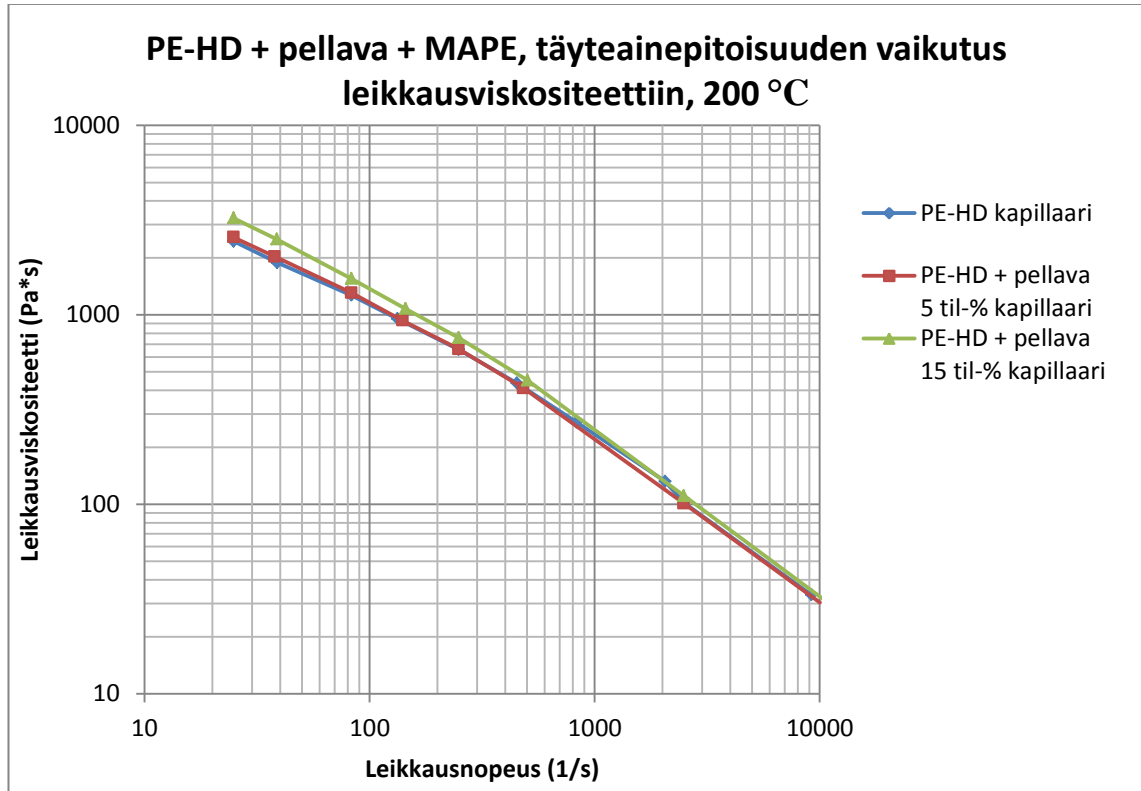
Polyeteenin kohdalla kaikkien täyteaineiden vaikutus viskositeettiin oli suhteellisen samankaltainen. Wollastoniitti nosti leikkausviskositeettia vähiten, kun taas selluloosapohjaiset kuidut nostivat viskositeettia eniten. Silti eri täyteaineiden vaikutus leikkausviskositeettiin ei poikennut merkittävästi toisistaan. Myöskään komposiittien leikkausohenevuus ei poikkea suuresti seostamattoman polyeteenin leikkausohenevuudesta. Korkean tiheyden polyeteeni on sellaisenaan jo hyvin jäykkää virtaavudeltaan, joten täyteaineiden lisäys tällä tilavuusprosentilla vaikuttaa sen ominaisuuksiin melko vähän.

Mater-Bi:n kohdalla taas täyteaineiden vaikutus viskositeettiin oli huomattavasti merkittävämpi kuin polyeteenillä. Vähiten viskositeettiin vaikutti wollastoniitti. Toiseksi vähiten viskositeettia nostivat lasikuitu ja kalsiumkarbonaatti, joiden vaikutus komposiitin viskositeettiin oli lähes identtinen. Erityisesti selluloosapohjaisten kuitujen lisäys nosti Mater-Bi:n viskositeettia reilusti. Sellukomposiitin viskositeetti oli korkein mitatuista komposiiteista, pellavakomposiitin taas toiseksi korkein. Sellun ja Mater-Bi:n komposiitin viskositeetti nousi samalle tasolle kuin polyeteenillä, vaikka puhtaan Mater-Bi:n viskositeetti oli moninkertaisesti polyeteeniä alhaisempi. Selluloosapohjaisten täyteaineiden suurempi vaikutus Mater-Bi-muoviin voi selittyä myös matriisin ja täyteaineen välisellä adheesiolla. Polyeteenin ja selluloosan hydrofiilisyyden poikkeaa toisistaan, joten sen adheesio polyeteeniin on oletettavasti melko huono. Mater-Bi on kuitenkin selluloosapohjainen polymeeri ja täyteaineiden tapaan hydrofiilinen. Täyteaineiden adheesio Mater-Bi:hin on siis oletettavasti parempi kuin polyeteenin kohdalla. On kuitenkin huomioitava myös täyteaineen partikkelikoko. Erityisesti sellurouhe on huomattavasti suurikokoisempaa ja muodoltaan epäsäännöllisempää kuin muut työssä käytetyt täyteainepartikkelit. Sellu myös muodostaa agglomeraatteja eikä sekoitu tasaisesti matriisiin. Sellukomposiiteissa oli silminhavaittavia sellupaakkuja, kun taas muissa komposiiteissa ei ollut vastaavaa havaittavissa. Sellupartikkelien suuri koko on todennäköisesti vaikuttanut sulien virtaukseen ja vaikuttanut matriisia enemmän viskositeettiin Mater-Bi:n kohdalla. Pellava vaikutti sellupartikkelien tapaan, mutta sen vaikutus oli hieman vähäisempi. Pellavakomposiitit myös käyttäytyivät stabiilimmin mittauksissa kuin sellukomposiitit. Pellava on todennäköisesti pienempinä partikkeleina ja sekoittunut paremmin matriisiin kuin sellu.

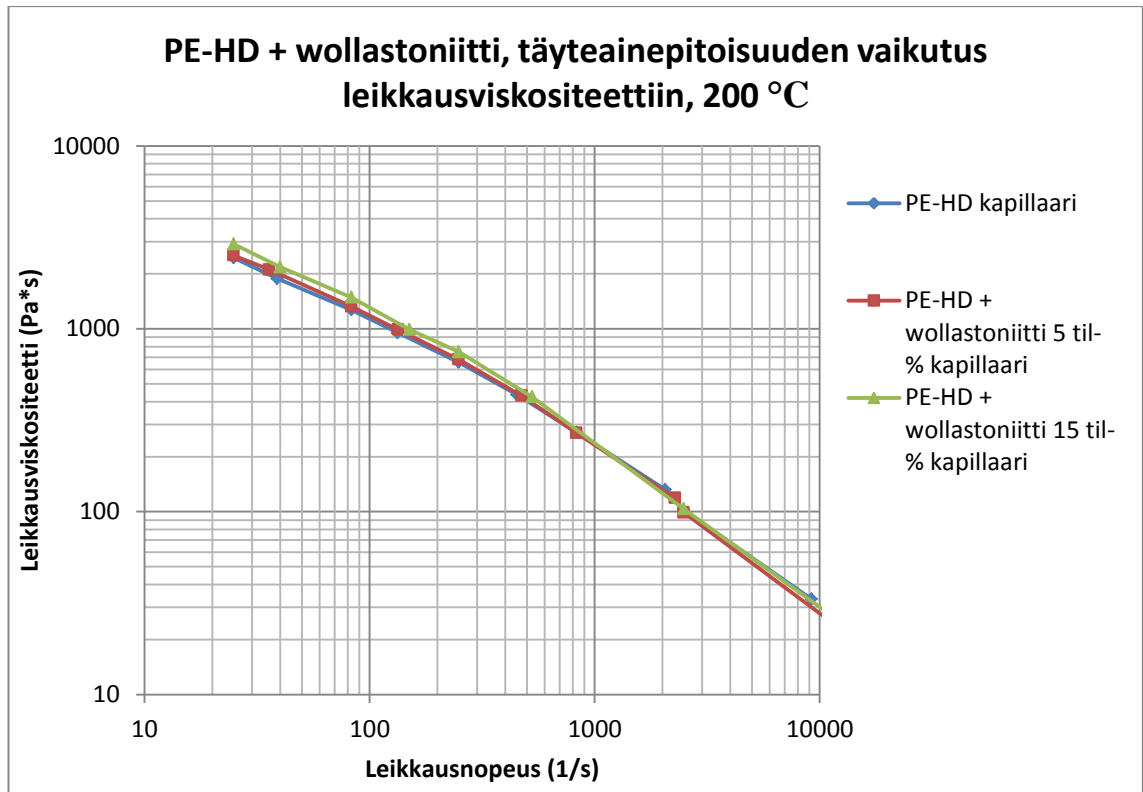
Täyteaineet vaikuttivat polyeteeniä selkeämmin myös Mater-Bi-komposiittien leikkausohenevuuteen. Selluloosapohjaisia täyteaineita käytettäessä komposiittien leikkausohenevuus suureni selkeästi seostamattomaan Mater-Bi-muoviin verrattaessa. Mineraalitäyteaineiden ja lasikuidun vaikutus leikkausohenevuuteen on pienempi.

Täyteainepitoisuuden vaikutusta komposiittien viskositeettiin tutkittiin pellava-, wollastoniitti- ja lasiseostetuilla polyeteenikomposiiteilla. Näistä materiaaleista valmis-

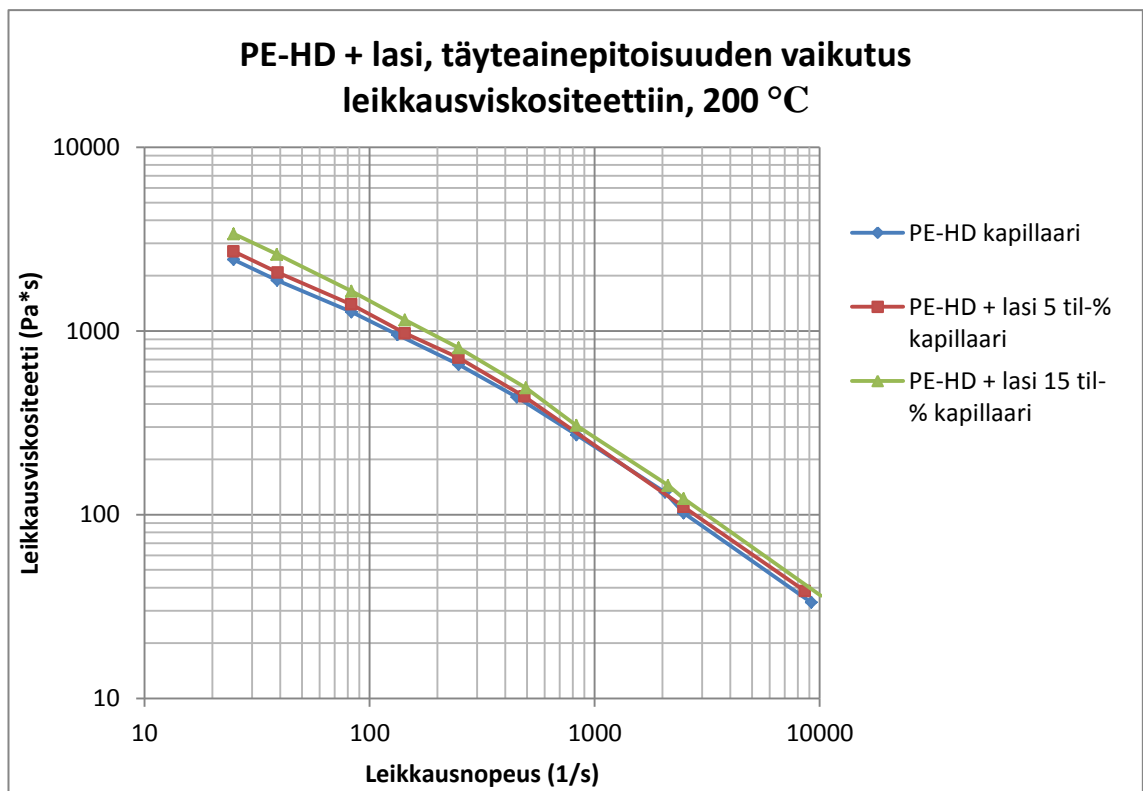
tettiin kahden eri täyteainepitoisuuden komposiitteja; 5 ja 15 tilavuusprosenttia täyteainetta sisältäviä. Molemmissa polyeteenin ja pellavan komposiiteissa seokseen lisättiin myös 2 p-% MAPE-kytkentäainetta. Mittaukset suoritettiin kapillaarireometrillä 200 °C:een lämpötilassa. Mittaustulokset on esitetty kuvaajissa 27 – 29.



Kuva 27. 5 ja 15 til-% pellavaa sisältävien polyeteenikomposiittien leikkausviskositeettikuvaajat.



Kuva 28. 5 ja 15 til-% wollastoniittia sisältävien polyeteenikomposiittien leikkausviskositeettikuvaajat.

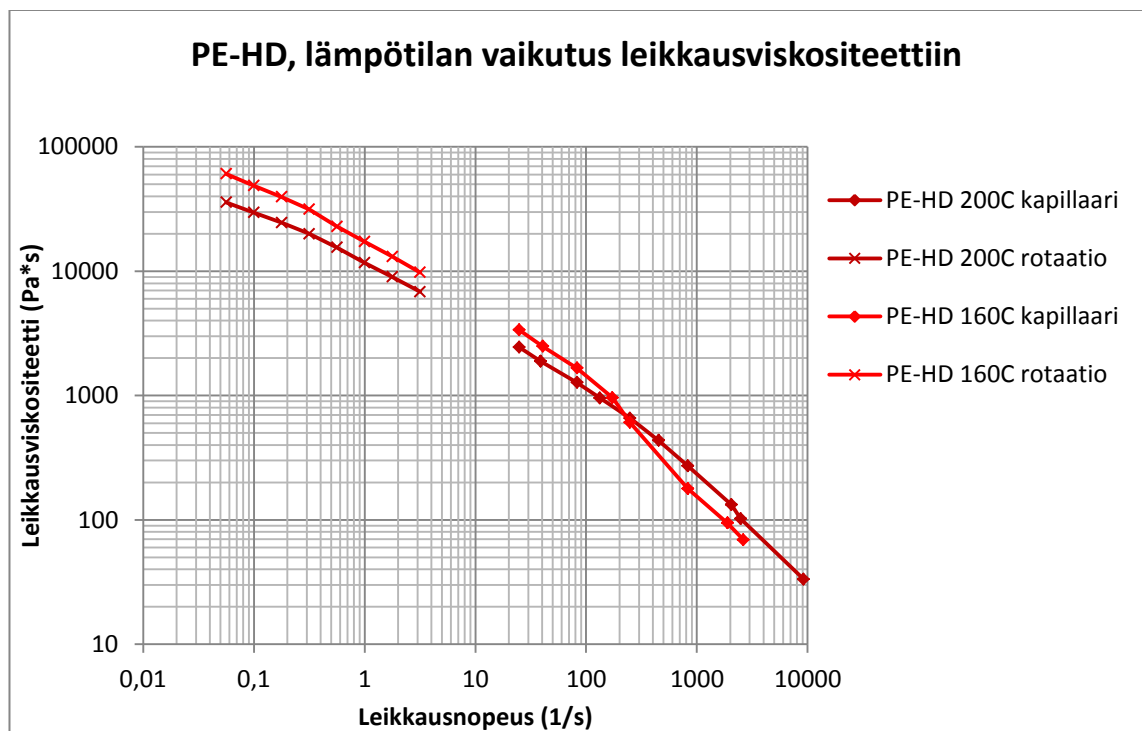


Kuva 29. 5 ja 15 til-% lasikuitua sisältävien polyeteenikomposiittien leikkausviskositeettikuvaajat.

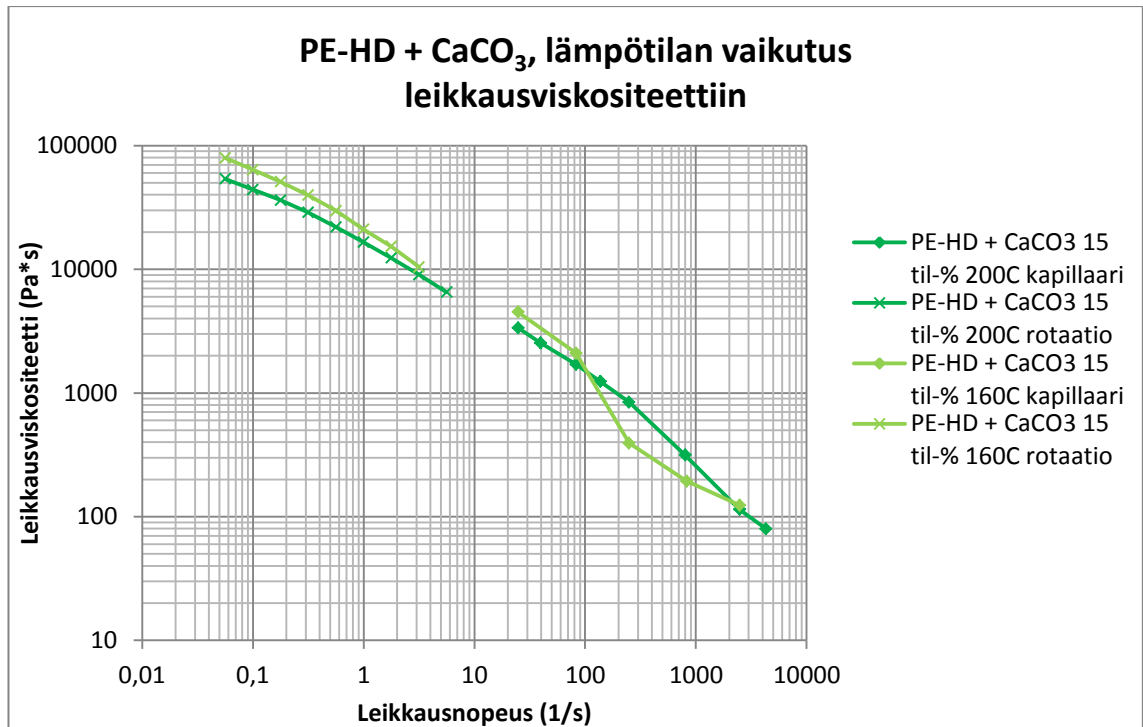
Kaikilla mitatuilla materiaaleilla täyteainepitoisuuden kasvu vaikutti nostavasti leikkausviskositeettiin. 5 tilavuusprosentin lisäys täyteainetta kasvatti hieman puhtaan polymeerin viskositeettia, mutta vaikutus oli hyvin vähäinen. 15 tilavuusprosentin lisäyksellä vaikutus on selkeämpi. Erot viskositeeteissa ovat selkeimmät alhaisilla leikkausnopeuksilla, kun taas korkeammilla leikkausnopeuksilla seostettujen materiaalien viskositeetit ovat hyvin lähellä puhtaan polymeerin viskositeettia. Kuitenkin wollastoniitin viskositeetti on täyteainepitoisuudesta huolimatta hyvin lähellä puhtaan polyeteenin arvoja. 15 tilavuusprosenttia lasia ja pellavaa sisältävien komposiittien leikkausviskositeetti taas nousi selkeämmin puhtaaseen polyeteeniin verrattuna.

6.1.3 Lämpötilan vaikutus viskositeettiin

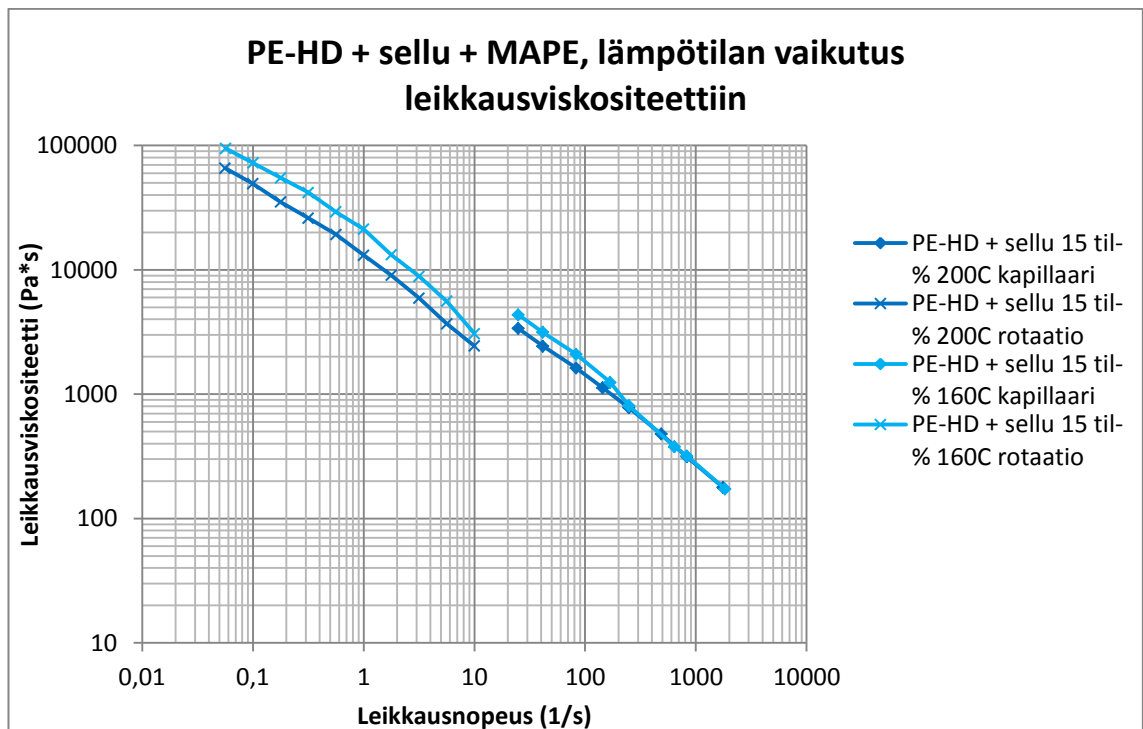
Lämpötilan vaikutusta viskositeettiin tutkittiin polyteenikomposiiteilla. Vaikutuksia tutkittiin puhtaalla polyeteenillä sekä kalsiumkarbonaatti- ja selluseostetuilla komposiiteilla. Mittaukset suoritettiin kahdessa eri lämpötilassa; 160 °C ja 200 °C. Kuvissa 30, 31 ja 32 on koottuna leikkausviskositeetikäyrät materiaaleittain. Kuvaajissa tummemmat käyrät ovat 200 °C:ssa tehtyjen mittausten tuloksia, vaaleammat käyrät taas 160 °C:ssa suoritettujen mittausten tuloksia.



Kuva 30. Lämpötilan vaikutus puhtaan polyeteenin leikkausviskositeettiin.



Kuva 31. Lämpötilan vaikutus polyeteenin ja kalsiumkarbonaatin seoksen leikkausviskositeettiin.

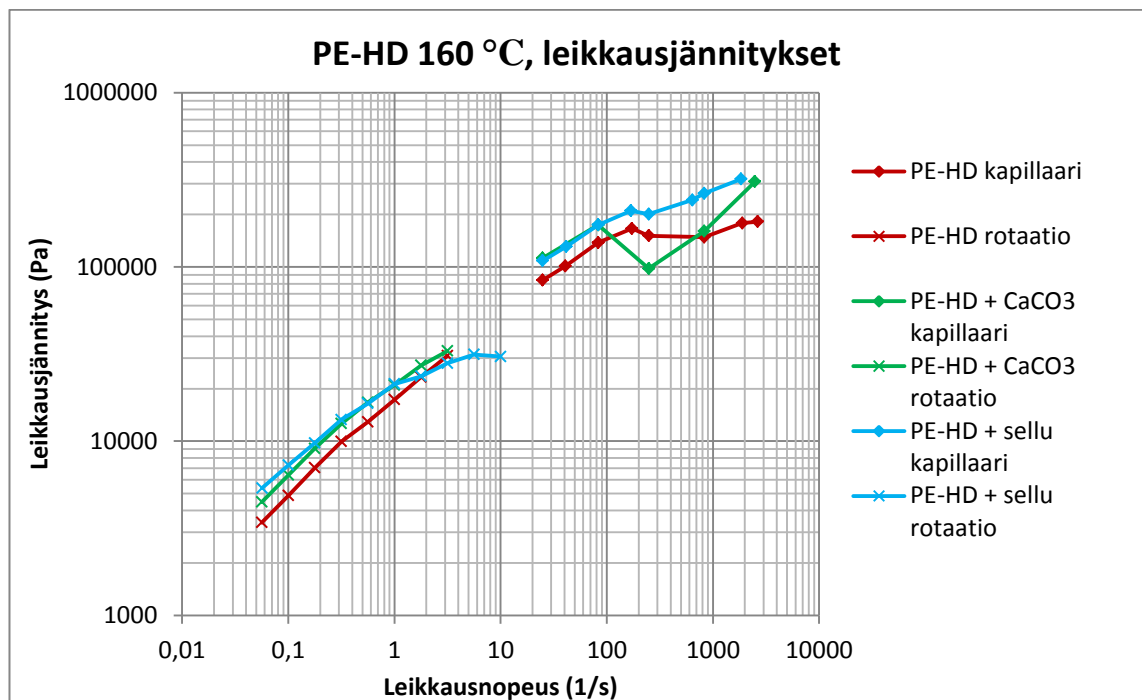


Kuva 32. Lämpötilan vaikutus polyeteenin, sellun ja MAPE:n seoksen leikkausviskositeettiin. Leikkausviskositeettiärien ensimmäinen osa on mitattu rotaatioreometrillä ja toinen osa kapillaarireometrillä.

Lämpötilan nosto laskee viskositeettia kaikilla materiaaleilla. Puhtaalla polyeteenillä leikkausviskositeetti laskee matalilla leikkausnopeuksilla käyrän alkupäässä 40,9 %, kun lämpötilaa nostetaan 40 °C. Kalsiumkarbonaatin ja polyeteenin seoksella

viskositeetti laskee 32,4 %. Sellukomposiitilla taas viskositeetti laskee 30,8 %. Täyteaineen lisäys polymeeriin vähentää lämpötilan vaikutusta viskositeettiin.

Alhaisemmassa, 160 °C lämpötilassa kaikilla polyeteeniseoksilla on havaittavissa epäjatkuvuutta korkeilla leikkausnopeuksilla. Yli 100 1/s leikkausnopeuksilla viskositeettiarvot romahtavat yllättäen, eivätkä laske tasaisesti niin kuin korkeammassa lämpötilassa. Kun tarkastellaan mitattuja leikkausjännityksiä, on 160 °C lämpötilassa havaittavissa suurta heittelehtimistä arvoissa samoilla leikkausnopeuksilla millä viskositeettiarvot romahtavat. Tämä on havainnollistettu kuvassa 33.

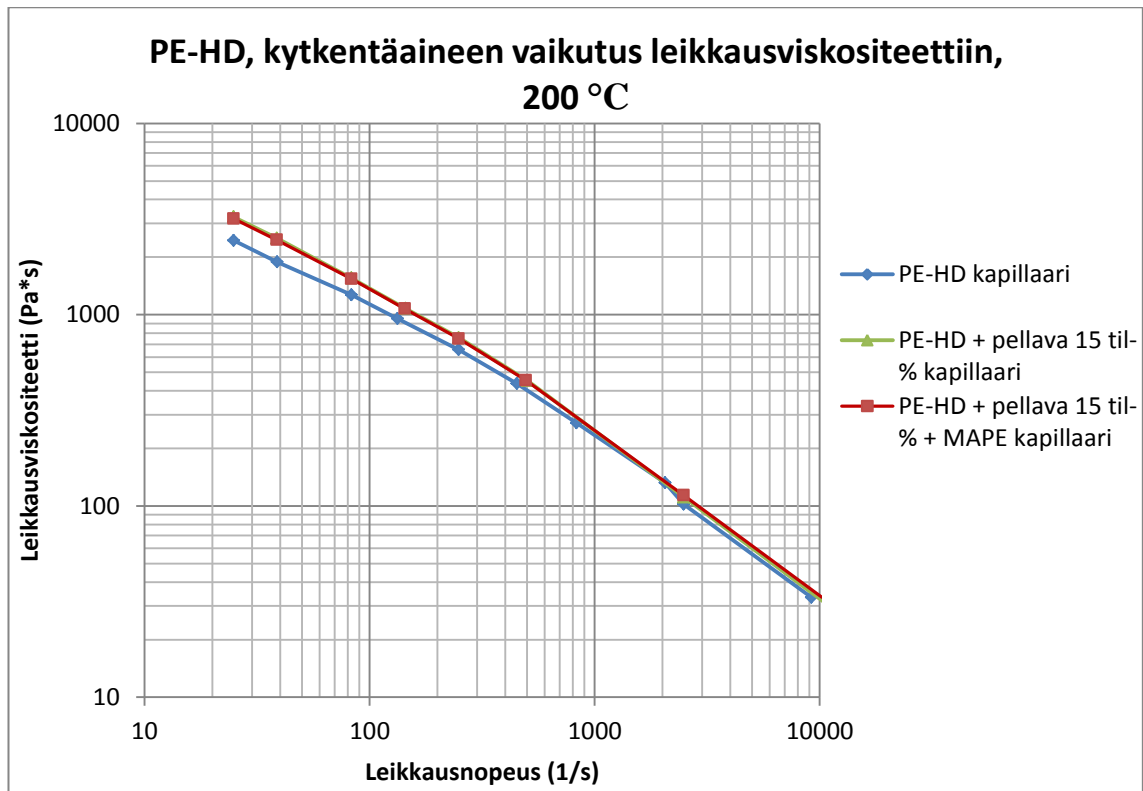


Kuva 33. 160 °C:een lämpötilassa mitattujen polyeteenikomposiittien leikkausjännityskäyrät.

Poikkeamat leikkausjännitysarvoissa tapahtuvat yli 100 1/s korkeammilla leikkausnopeuden arvoilla. Tällä alueella mittaukset on suoritettu kapillaarireometrillä. Todennäköisesti alhaisessa lämpötilassa ja korkeilla leikkausnopeuksilla materiaali on alkanut liukumaan kapillaarissa eikä virtaus ole ollut tasaista. 160 °C lämpötila on liian alhainen korkean tiheyden polyeteenin prosessointiin. 200 °C lämpötilassa virtaus oli selkeästi tasaisempaa kuin alemmassa lämpötilassa.

6.1.4 KytKentäaineen vaikutus viskositeettiin

KytKentäaineen vaikutusta leikkausviskositeettiin tutkittiin 15 tilavuusprosenttia pella-vaa sisältävällä polyeteenikomposiitilla. Komposiitista valmistettiin sekä kytKentäaineellinen että kytKentäaineeton versio. KytKentäaineena käytettiin 2 painoprosenttia MAPE:a. Molempien komposiittien sekä puhtaan polymeerin leikkausviskositeetit on koottu kuvaan 34.



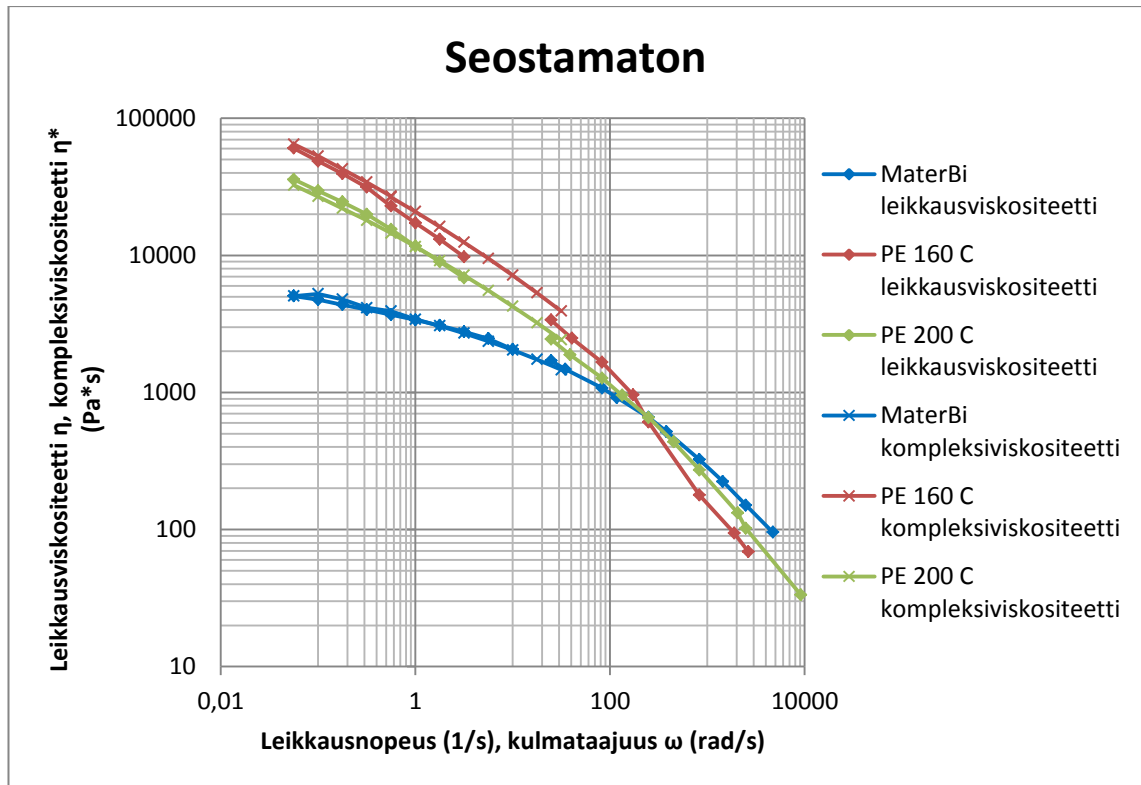
Kuva 34. 200 °C:ssa tutkittujen 15 til-% pellavaa sisältävien komposiittien leikkausviskositeettikäyrät. Vihreällä merkitty komposiitti ei sisältänyt kytkentäainetta, punaisella merkitty komposiitti sisälsi MAPE-kytkentäainetta.

Mittaustulosten perusteella kytkentäaineella ei ole merkitystä komposiitin leikkausviskositeettiin. Sekä kytkentäaineellisen että kytkentäaineettoman komposiitin leikkausviskositeetit ovat koko leikkausnopeusalueella hyvin lähellä toisiaan. Molemmilla komposiiteilla täyteaineen vaikutus puhtaan polymeerin leikkausviskositeettiin oli samankaltainen; se kohosi erityisesti matalalla leikkausnopeusalueella. Korkeammilla leikkausnopeuksilla leikkausviskositeetit ovat hyvin lähellä puhdasta polymeeriä. Tässä tapauksessa käytetyllä kytkentäaineella (2 p-% MAPE) ei ollut vaikutusta komposiitin virtauskäyttäytymiseen.

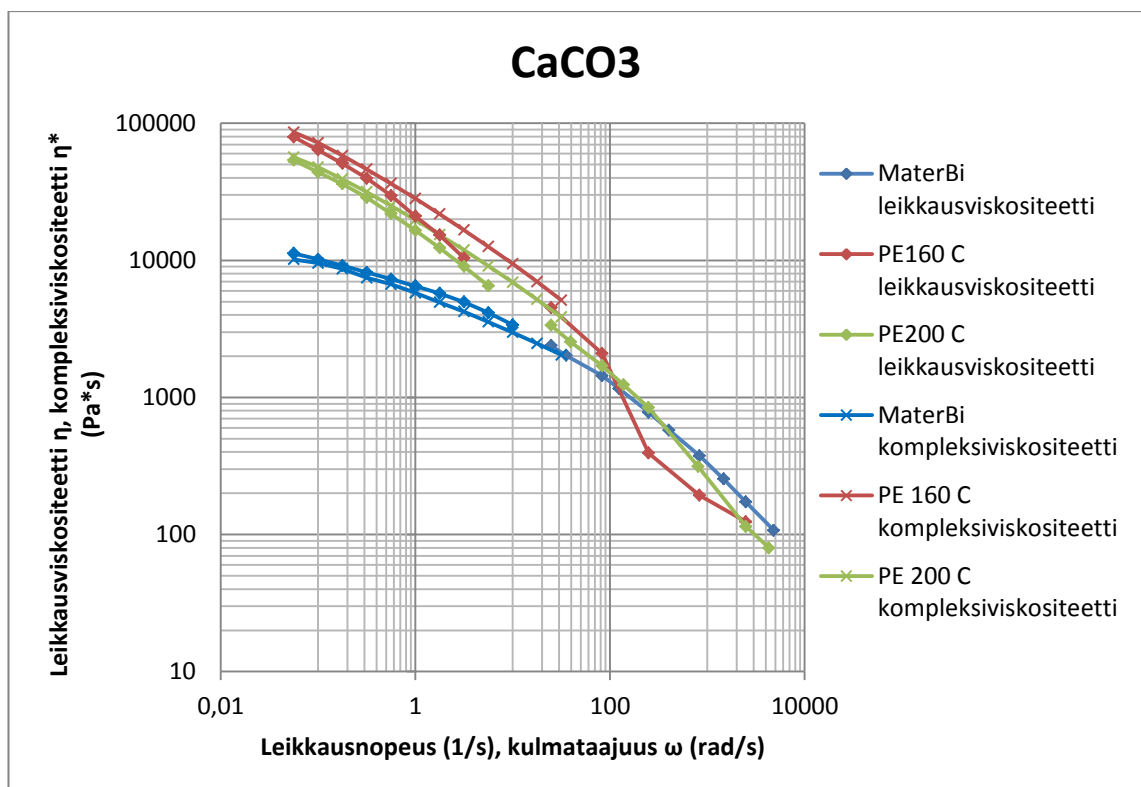
6.1.5 Kompleksiviskositeetti

Kompleksiviskositeettimittauksia varten suoritettiin ensin pyyhkäisymittaus, jolla määritettiin sopiva amplitudi dynaamista mittausta varten. Amplitudi tulee valita siten, että materiaalin käytös on lineaarista. Tällä pyritään varmistamaan se, ettei amplitudi vaikuta mittaustuloksiin virheellisesti.

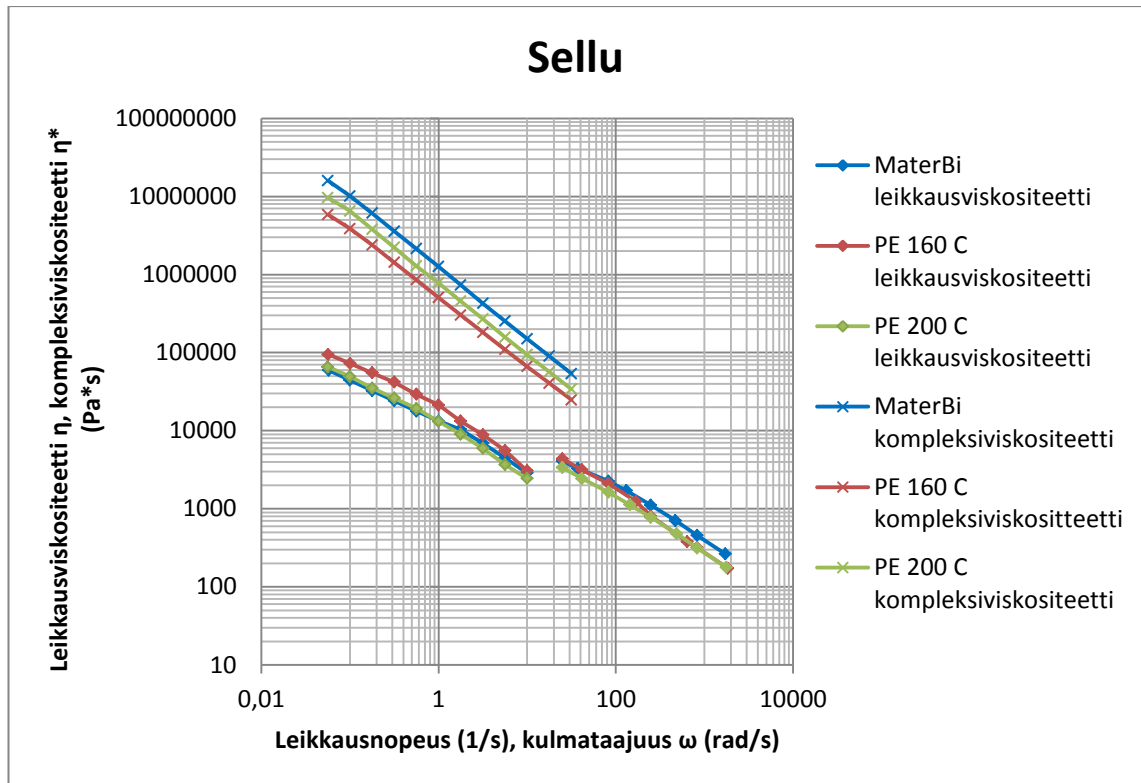
Kuviin 35, 36 ja 37 on koottu puhtaiden polymeerien sekä 15 til-% kalsiumkarbonaatilla ja sellulla seostettujen komposiittien kompleksiviskositeettikäyrät. Samoihin kuviin on vertailun vuoksi lisätty myös kyseisten materiaalien leikkausviskositeettikäyrät. Käyrät on piirretty samaan kuvaajaan Cox-Merz-säännön mukaisesti.



Kuva 35. Seostamattomien polymeerien kompleksi- ja leikkausviskositeetit.



Kuva 36. Kalsiumkarbonaatilla seostettujen polymeerien kompleksi- ja leikkausviskositeetit.



Kuva 37. Sellulla seostettujen polymeerien kompleksi- ja leikkausviskositeetit.

Puhtailla polymeereillä kompleksiviskositeetit täsmäivät hyvin leikkausviskositeettien arvojen kanssa. Ainoastaan 160 °C:ssa mitatun polyeteenin kohdalla on pientä eroavaisuutta kompleksi- ja leikkausviskositeettien arvojen kanssa.

Kalsiumkarbonaattiseoksien kohdalla eroavaisuutta käyrien välillä on hieman enemmän, mutta yleisesti ottaen kompleksiviskositeettien arvot ovat melko lähellä leikkausviskositeettien arvoja.

Selluseoksien kohdalla taas kompleksiviskositeetikäyrät eivät täsmää lainkaan leikkausviskositeettien kanssa. Selluseosten kohdalla kompleksiviskositeetti-arvot ovat huomattavasti korkeampia kuin vastaavien materiaalien leikkausviskositeettien arvot. Tämä tarkoittaa sitä, että Cox-Merz-sääntö ei päde kun täyteaineena käytetään sellua. Puhtaiden polymeerien ja kalsiumkarbonaattiseosten kohdalla sääntö pätee. Lisäksi 160 °C:ssa mitatun polyeteeni/sellu-seoksen kompleksiviskositeetin arvo on kaikista materiaaleista alhaisin, mikä on täysin päinvastaista muiden viskositeettimittausten tulosten kanssa.

Selluseosten kompleksiviskositeettien arvot ovat kuitenkin lineaariset, toisin kuin tasaisella rotaatiolla mitatuissa leikkausviskositeeteissa. Dynaamisessa mittauksessa näytteeseen kohdistuva syklinen rasitus on tasaiseen rotaatioon verrattuna hyvin pientä, jolloin näytteeseen ei synny sulamurtumia yhtä helposti. Tämä tekee dynaamisesta mittauksesta stabiilimman kuin tasaisella rotaatiolla tehdyn mittauksen.

Tuloksissa on myös hyvä huomioida se, että kompleksiviskositeetti lasketaan dynaamisten modulien arvojen pohjalta. Dynaamista mittausta varten käytettävä amplitudi on valittava siten, ettei se vaikuta näytteen rakenteeseen. Selluseosten kohdalla ei

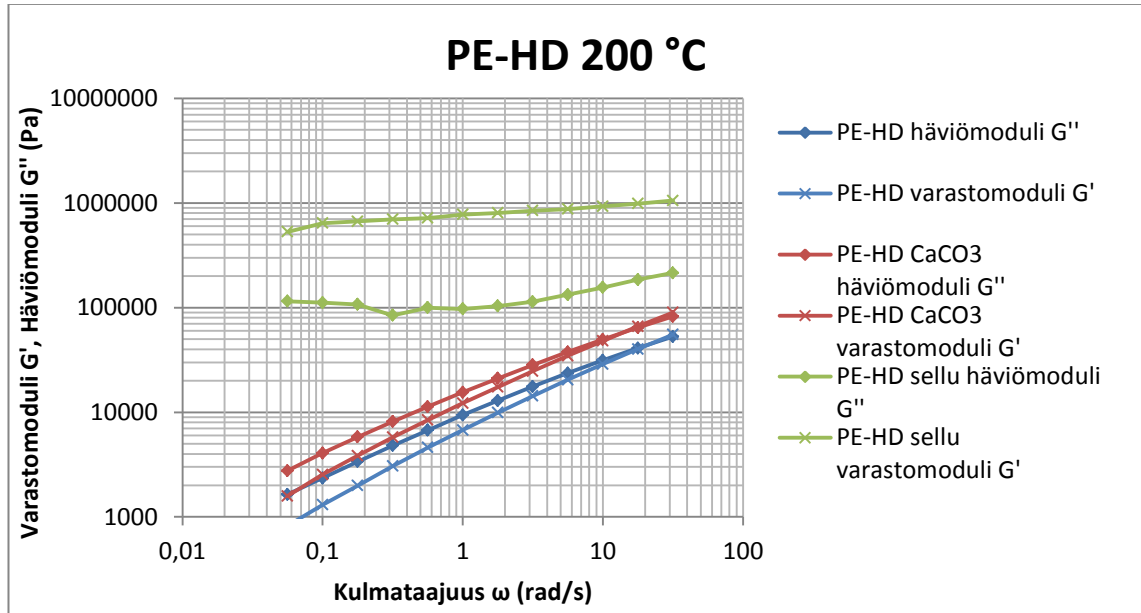
ollut erityisen selkeää lineaarista aluetta, joten valittu amplitudi on hyvin pieni. Tämä on voinut vaikuttaa mittaustulosten suuruuteen.

6.2 Dynaaminen mittaus

Dynaamisella mittauksella saadaan kompleksiviskositeetin ohella tietoa materiaalin viskoelastisesta luonteesta. Sillä on mahdollista mitata häviö- ja varastomodulit, jotka kertovat materiaalin viskoosista ja elastisesta osuudesta. Häviö- ja varastomodulien suhteesta saadaan määritettyä vaimennuskerroin. Dynaaminen mittaus rotaatioreometrillä suoritettiin Mater-Bi- ja PE-HD-komposiiteille, jotka sisälsivät 15 til-% kalsiumkarbonaattia tai sellua. Polyeteeniä ja sellua sisältävä komposiitti sisälsi myös 2 p-% MAPE-kytkentäainetta. Mittaukset suoritettiin myös puhtaille polymeereille. Polyeteenille mitaukset suoritettiin kahdessa lämpötilassa, 160 °C:ssa ja 200 °C:ssa. Dynaamisten mitausten tulokset löytyvät taulukkomuodossa liitteestä 3.

6.2.1 Varasto- ja häviömodulit

Kuvassa 38 on esitelty lämpötilassa 200 °C mitattujen polyeteeniseosten varasto- ja häviömodulit. 160 °C:ssa mitattujen polyeteeniseosten sekä Mater-Bi-seosten tulokset on löydettävissä liitteestä 3. Tulokset eri materiaalien osalta ovat hyvin samankaltaisia tässä kappaleessa esitellyn kanssa.



Kuva 38. 200 °C:ssa mitatun seostamattoman polyeteenin varasto- ja häviömodulien arvot.

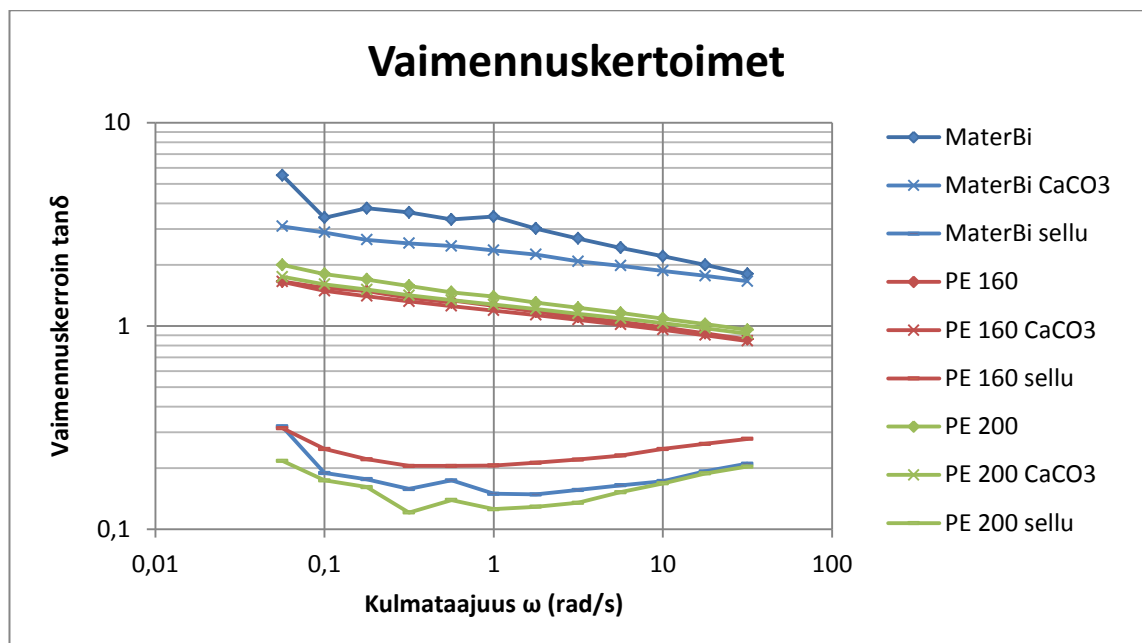
Puhtaan polyeteenin ja kalsiumkarbonaattiseosten modulien arvot ovat hyvin samankaltaisia keskenään. Molempien materiaalien häviömodulin arvot ovat varastomodulia suuremmat pienillä kulmataajuuksilla. Tämä tarkoittaa että viskoosin käytöksen osuus materiaalin viskoelastisuudessa on suurempi kuin elastisen käytöksen osuus. Kulmataajuus-

den kasvaessa saavutetaan piste 10 rad/s jälkeen, jossa arvot ovat yhtä suuret. Tämä tarkoittaa että viskoelastinen käytös koostuu yhtä paljon viskoosista ja elastisesta osuudesta. Tämän jälkeen varastomoduli kohoaa häviömodulin yläpuolelle, eli elastisen käytöksen osuus kasvaa.

Sellulla seostetun polyeteenin käytös poikkeaa kuitenkin täysin muista seoksista. Koko kulmataajuusalueella selluseoksen varastomoduli on huomattavasti häviömodulia suurempi. Molempien modulien arvot ovat myös selkeästi muita polyteeniseoksia korkeampia. Varastomoduli kuvaa elastisen käytöksen osuutta, joten tuloksista voidaan päätellä selluseoksen käytöksen olevan huomattavasti enemmän kiinteän aineen kaltaista kuin muilla tutkituilla materiaaleilla.

6.2.2 Vaimennuskerroin

Kuvassa 39 on esitelty dynaamisen mittauksen vaimennuskertoimet materiaaleittain.



Kuva 39. Dynaamisten mittausten varasto- ja häviömodulien arvoista lasketut vaimennuskertoimet materiaaleittain.

Puhtaat Mater-Bi ja polyeteeni, sekä niiden kalsiumkarbonaattiseokset käyttäytyvät enemmän viskoosisti, mutta elastisen käytöksen osuus kasvaa hieman kulmataajuuden kasvaessa. Muutos on suhteellisen lineaarinen näillä materiaaleilla. Mater-Bi on polyeteeniä hieman viskoosimpaa. Noin kulmataajuudella 10 rad/s polyteeniseosten (poislukien PE-HD-sellu-seos) vaimennuskerroin on noin 1, mikä tarkoittaa sitä että materiaalin viskoosin ja elastisen käytöksen osuudet ovat lähestulkoon yhtä suuret. Kuitenkin kaikkien selluseosten käytös poikkesi huomattavasti muista materiaaleista. Näiden seosten käytös oli huomattavasti elastisempaa, sillä niiden vaimennuskerroin lähestyy nolaa. Selluseokset käyttäytyivät siis enemmän kiinteän aineen lailla kuin nesteen. Mittauksen alussa selluseosten käytös oli hieman viskoosimpaa mutta eteni sitten elastisem-

maksi. Kuitenkin kulmataajuuden kasvaessa viskoosin käytöksen osuus kasvoi uudelleen.

6.3 Prosessilaitereometri

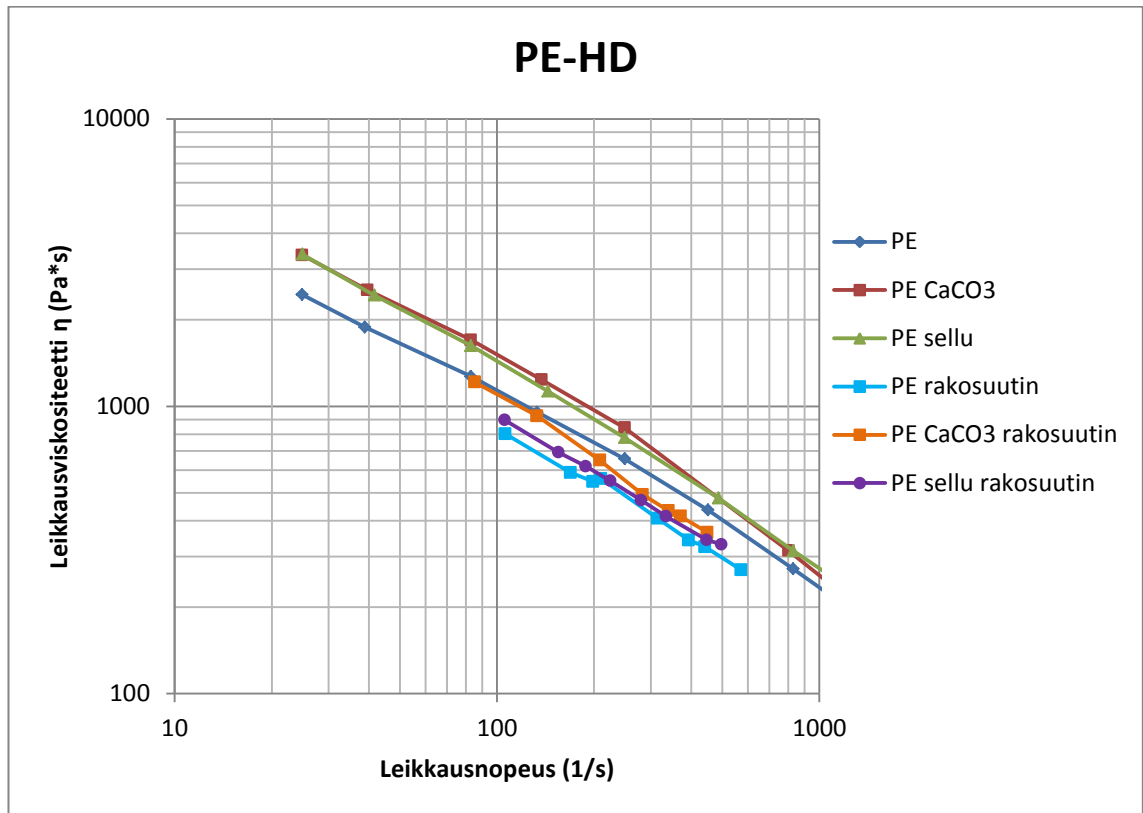
Prosessilaitereometriset mittaukset tehtiin ekstruuderilla. Mittauksissa käytettiin materiaaleina puhdasta korkean tiheyden polyeteeniä ja Mater-Bi:ä, sekä niiden komposiitteja, jotka sisälsivät 15 til-% sellua ja kalsiumkarbonaattia. Polyeteenin ja sellun komposiitti sisälsi lisäksi 2 p-% MAPE:a. Polyeteenin mittaukset suoritettiin 190 °C:ssa ja Mater-Bi:n 160 °C:ssa. Ruuvien kierrosnopeutta muuttamalla saatiin suoritettua mittauksia eri leikkausnopeuksilla. Mittauslaitteisto tallensi viisi perättäistä painearvoa, joista laskettiin keskiarvo. Lisäksi viskositeettiarvoja varten oli määritettävä materiaalin tilavuusvirta. Tämä tapahtui keräämällä tietyn ajanjakson ajan ekstrudaattia talteen ja punnitsemalla se. Tämä tehtiin käsin, joten punnitustulokset ovat luotettavuudeltaan melko alhaisia. Mater-Bi:n kohdalla ekstrudaatin kerääminen oli huomattavasti polyeteeniä haastavampaa, sillä se oli melko juoksevaa ja tahmaista. On mahdollista, että tämä luo pientä lisävirhettä tuloksiin.

Muita mahdollisia virhelähteitä on viskositeettia varten tehtävät laskutoimitukset, joita varten on jouduttu tekemään oletuksia komposiittien sulatiheyden suhteen. Koska komposiittien sulatiheyksien arvoja ei ollut tiedossa, käytettiin niiden sijaan summittaisena arviona komposiittien tiheyttä. Nämä tiheyden arvot ovat kiinteän aineen tiheyksiä, eivätkä sulatiheyksiä. Lisäksi komposiittien tiheydet perustuvat kompaundointia varten tehtyihin laskutoimituksiin, joten arvot ovat teoreettisia. Myös granulaattien sisältämä täyteainemäärä voi todellisuudessa poiketa teoreettisesta 15 tilavuusprosentista. Edellä mainittu tilavuusvirran määrittäminen käsin voi myös luoda heittoa laskutoimituksiin.

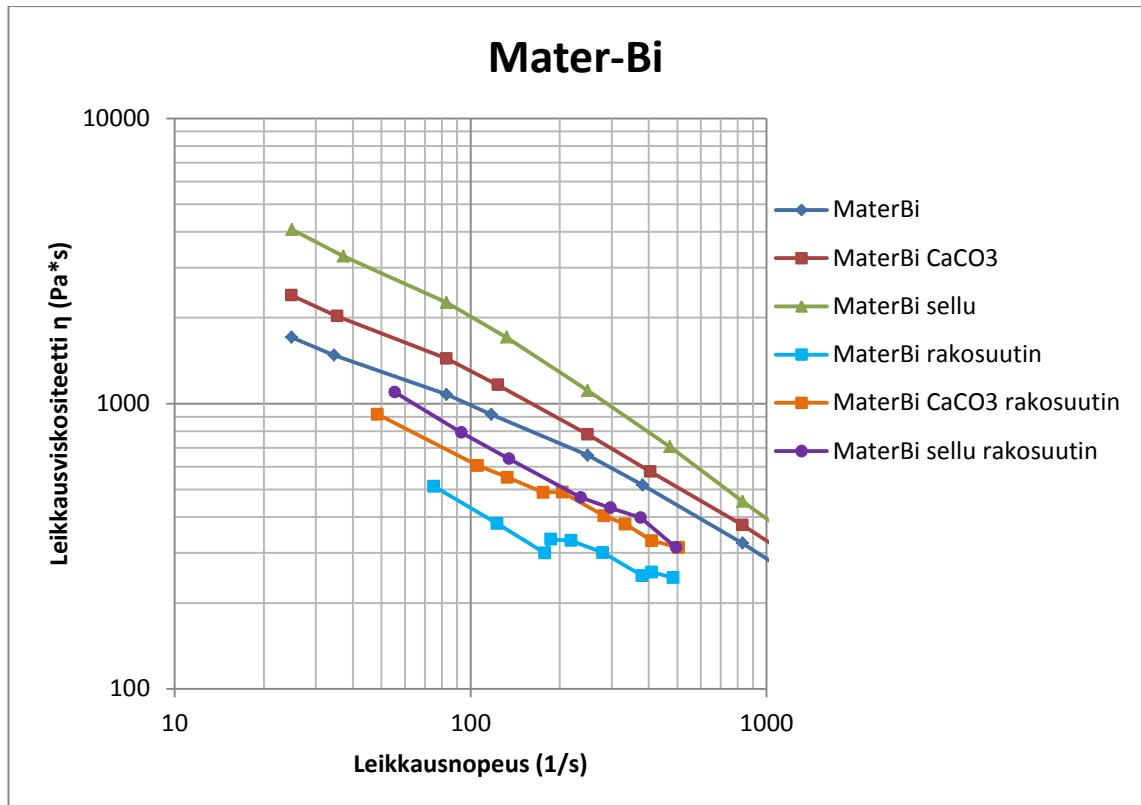
Rakosuuttimen lämpötila-anturi sijaitsi rakosuuttimen sisällä, lähellä materiaalivirtaa. Suutinta suunniteltaessa tällä on todennäköisesti ajateltu, että saavutetaan luotettavampi näyttemateriaalin lämpötilan monitorointi. Käytännön mittauksessa tämä kuitenkin luo hankaluuksia mittausten suorittamiseen. Suuttimen lämpövastukset sijaitsevat sen ulkoreunalla, jolloin lämpö johtuu koko matkan suuttimen ulkoreunalta sisäosiin. Tästä johtuen tasaisen lämpötilan saavuttaminen on erityisesti alussa haastavaa, sillä siinä vaiheessa, kun suuttimen sisäosassa oleva lämpötila-anturi mittaa oikean lämpötilan, ovat lämpövastukset jo lämmittäneet suutinta yli halutun lämpötilan. Tätä kompensoidaan jäädyttämällä suutinta hieman alle halutun lämpötilan. Tästä johtuen lämpötilaa on haastavaa saada pidettyä tasaisena. Ongelma pienenee, jos lämpötilan monitorointiin ja hallintaan käytettävä laitteisto on tarpeeksi tarkka ja tehokas.

Kuvissa 40 ja 41 on esitetty prosessilaitereometrisistä mittauksista saadut viskositeettitulokset. Vertailun vuoksi kuviin on lisätty myös osiosta 6.1.1 esiteltyt kapillaari-reometrillä mitatut leikkkausviskositeettikäyrät. Polyeteenin kohdalla kapillaaridatasta käytettiin 200 °C:ssa mitattuja tuloksia, sillä ne vastaavat paremmin 190 °C:ssa mitattu-

ja prosessilaitereometrisia mittauksia. Prosessilaitereometristen mittausten tulokset löytyvät taulukkomuodossa liitteestä 4.



Kuva 40. PE-HD:n viskositeettikäyrät prosessilaitereometrisista mittauksista. ”Rakosuutin”-merkinnällä olevat datat ovat prosessilaitereometrisista mittauksista, muut ovat kapillaarireometrillä mitattuja.



Kuva 41. Mater-Bi:n viskositeettikäyrät prosessilaitereometrisista mittauksista. ”Rakosuutin”-merkinnällä olevat datat ovat prosessilaitereometrisista mittauksista, muut ovat kapillaarireometrillä mitattuja.

Prosessilaitereometrillä tehtyjen mittausten tulokset korreloivat hyvin kapillaarireometrin tulosten kanssa. Viskositeettien suuruusluokka on samankaltainen kapillaarireometrillä mitattujen arvojen kanssa. Ennako-oletusten mukaisesti ekstruuderilla ja rakosuuttimella tehtyjen mittausten viskositeetit ovat hieman kapillaarireometrillä mitattuja pienempiä arvoiltaan. Tämä on järkeenkäypää, sillä ekstruuderissa materiaaliin kohdistuu mekaanisia voimia lämmityksen lisäksi.

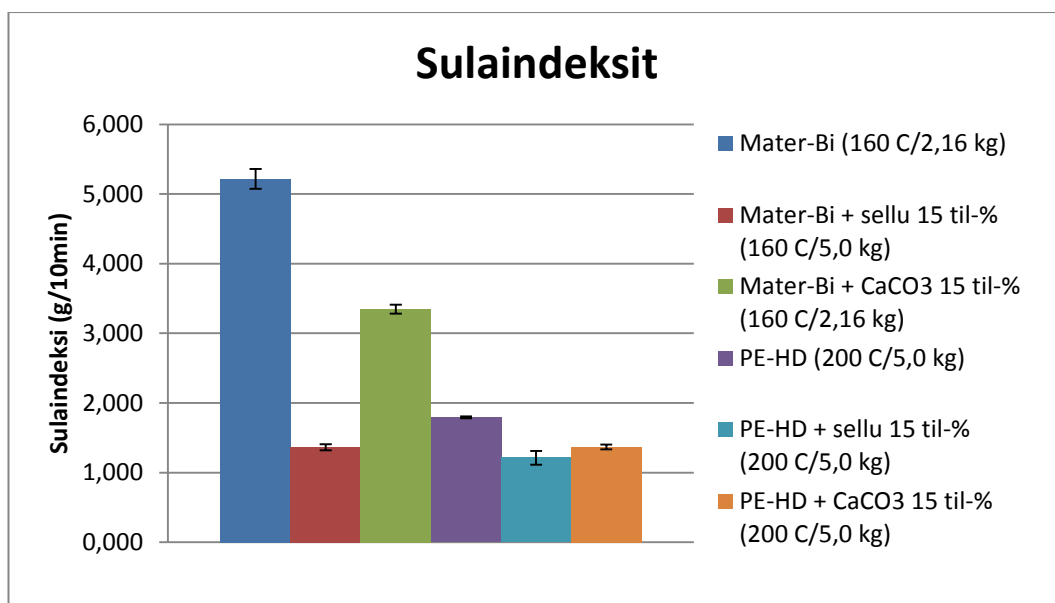
Kuten aiemmissakin viskositeettimittauksissa, polyeteenillä täyteaineiden vaikutus puhtaan polymeerin viskositeettiin on suhteellisen pientä. Täyteaineilla on selkeästi nostava vaikutus viskositeettiin, mutta erot ovat suhteellisen pieniä. Toisin kuin kapillaarimittauksissa, prosessilaitereometrillä PE-sellu-seoksen viskositeettikäyrä on matalampi arvoiltaan kuin PE-CaCO₃-seoksen viskositeettikäyrä. Tarkkaa syytä tähän käytökseen ei tiedetä, mutta se voi mahdollisesti johtua viskositeetilaskujen epätarkkuudesta. Laskutoimituksia varten on tehty olettamuksia sellun ja komposiitin tiheydestä, mutta varsinkin sellun todellista tiheyttä on hankala arvioida. Teoreettisesti ajateltuna selluseoksen alhainen viskositeetti voisi myös johtua seoksessa käytetystä kytkentäaineesta. Kytkentäaineen kuuluisi sijoittua täyteaineen ja matriisin rajapinnalle parantaen niiden välistä adheesiota. Jos näin ei kuitenkaan käy, vaan kytkentäaine sijoittuu matriisiin, on kytkentäaineella ennemminkin voiteleva vaikutus. Mutta koska kapillaarireometrillä tehtyjen mittaustulosten mukaan (kappale 6.1.4) kytkentäaine ei vaikuttanut pellavakuitujen kohdalla komposiitin viskositeettiin, on todennäköisempää että laskutoimituksissa käytetyt arvo-oletukset ovat syynä havaintoihin.

Mater-Bi:n kohdalla selluseoksen viskositeetti on kuitenkin kalsiumkarbonaattiseosta suurempi, mikä vastaa hyvin aiempia havaintoja täyteaineiden vaikutuksesta matriisimateriaaliin. Myös Mater-Bi-seoksilla täyteaineet vaikuttavat nostavasti viskositeettiin. Kuten kapillaarimittauksissa, komposiittien ero puhtaaseen matriisimateriaaliin on selkeämpi kuin polyeteenin kohdalla. Mater-Bi:n kohdalla mittausmenetelmän vaikutus viskositeettiin on selkeämpi kuin polyeteenillä. Ekstruuderilla ja rakosuuttimella mitattuna puhtaan Mater-Bi-seosten viskositeetti on huomattavasti pienempi kuin kapillaarireometrillä mitattuna.

Molemmilla matriisimateriaaleilla viskositeettikäyrien leikkausohenevuus on samaa luokkaa kapillaarimittausten viskositeettikäyrien kanssa.

6.4 Sulaindeksimittaus

Sulaindeksit mitattiin puhtailta polymeereiltä, sekä sellu- ja kalsiumkarbonaattikomposiiteilta. Mater-Bi-pohjaiset materiaalit testattiin 160 °C lämpötilassa, ja polyeteenipohjaiset materiaalit testattiin 200 °C:ssa. Polyeteenikomposiiteilla painona käytettiin 5 kg:n punnusta. Mater-Bi:n kohdalla käytettiin 2,16 kg:n punnusta puhtaalla polymeerillä sekä kalsiumkarbonaattia sisältävällä komposiitilla. Mater-Bi:n ja sellun seoksella käytettiin 5 kg:n punnusta, sillä se oli huomattavasti jäykempää kuin muut Mater-Bi-pohjaiset materiaalit. Sulaindeksimittausten täydet tulokset ovat taulukkomuodossa liitteessä 5. Kuvaan 42 on kerätty tutkittujen materiaalien sulaindeksimittausten keskiarvot keskihajontoihin.



Kuva 42. Puhtaiden polymeerien, sekä 15 til-% sellu- ja kalsiumkarbonaattiseosten sulaindeksimittausten keskiarvot ja keskihajonnat.

Sekä Mater-Bi:n että polyeteenin sulaindeksi-arvot laskevat täyteainelisäyksestä. Puhdasta Mater-Bi:n sulaindeksi on huomattavasti korkeampi kuin polyeteenin, joten täyteaineen vaikutus on sen kohdalla selkeämpi. Kalsiumkarbonaatin lisäys laskee Mater-

Bi:n kohdalla sulaindeksiä 36 % ja polyeteenillä 24 %. Sellu laskee Mater-Bi:n sulaindeksiä 74 % ja polyeteenin 32 %. Molempien materiaalien kohdalla sellu laskee sulaindeksiä enemmän kuin kalsiumkarbonaatti. Erityisesti Mater-Bi:n kohdalla sellun vaikutus sulan virtavuuteen on huomattava; sellua sisältävien komposiittien virtavuus on samankaltaista matriisimateriaalista riippumatta.

7 YHTEENVETO

Työssä tutkittiin luonnonmateriaalien vaikutusta komposiittien sulavirtaukseen ja prosessointiominaisuuksiin. Työtä varten valittiin täyteaineiksi neljä luonnonmateriaalia (sellu, pellava, kalsiumkarbonaatti ja wollastoniitti), sekä vertailumateriaaliksi lasikuitu. Luonnonmateriaaleista sellu, pellava ja wollastoniitti olivat kuitumuotoisia. Matriisimateriaaleina käytettiin biohajoavaa tärkkelyspohjaista Mater-Bi-muovia sekä korkean tiheyden polyeteeniä. Lisäksi selluloosapohjaisten luonnonkuitujen (sellu ja pellava) kanssa polyeteeniin lisättiin kytkentäaine MAPE:a kuitujen ja matriisin välisen adheesion parantamiseksi. Komposiittien reologisia ominaisuuksia tutkittiin muutamalla erilaisella tutkimusmenetelmällä.

Kaikki täyteaineet nostivat selkeästi kummankin puhtaan polymeerin leikkausviskositeettia. Työssä käytetyn polyeteenin viskositeetti oli Mater-Bi:n viskositeettia korkeampi, joten täyteaineiden vaikutus oli vähäinen polyeteenissä. Mater-Bi:n kohdalla taas täyteaineiden lisäys sai aikaan merkittävän nousun viskositeettiin. Tutkituista täyteaineista mineraalit ja lasikuitu vaikuttivat vähiten komposiittien leikkausviskositeettiin. Kuitumaisen olomuotonsa ansiosta wollastoniitti orientoituu helposti erityisesti kapillaarireometrissa, joten se nosti polymeerien viskositeettia vähiten. Partikkelimuotoisen kalsiumkarbonaatin ja lasikuidun vaikutus viskositeettiin oli suurinpiirtein sama. Nämä kolme materiaalia eivät aiheuttaneet muita muutoksia komposiittisulien virtausominaisuuksiin kuin viskositeetin nousun.

Selluloosapohjaisten kuitujen vaikutus viskositeettiin oli suurempi. Sekä pellava että sellu nostivat huomattavasti Mater-Bi:n viskositeettia, polyeteenin kohdalla vaikutus oli suurinpiirtein sama kuin muillakin täyteaineilla. Mater-Bi:n kohdalla vaikutus voi johtua kuitujen hyvästä adheesiosta tärkkelyspohjaiseen muoviin verrattuna polyeteeniin, jonka adheesio selluloosakuituihin on yleisesti ottaen huono. Mater-Bi:n lähtöviskositeetti on kuitenkin matala, joten suurikokoiset selluloosakuidut vaikuttavat siihen enemmän kuin jäykkään polyeteeniin. Erityisesti sellukomposiitit osoittautuivat haasteelliseksi mitattaviksi, sillä sellukuiduilla on taipumus kasaantua muodostaen agglomeraatteja. Nämä kasautumat haittasivat sekä kapillaari- että rotaatioreometrillä suoritettuja mittauksia. Kapillaarireometrissä sellupartikkelit tukkivat kapillaarin, ja rotaatioreometrissä suuret partikkelit aiheuttivat epästabiiliutta ja reunamurtumaa jo hyvin alhaisilla leikkausnopeuksilla. Tästä syystä rotaatioreometrillä mitatut leikkausviskositeetin arvot eivät ole totuudenmukaisia sellukomposiittien kohdalla. Dynaamisten mittausten tulokset tukivat käsitystä kasautumien muodostumisesta, sillä dynaamisten modulien arvot kertoivat sellukomposiittien olevan huomattavasti enemmän kiinteän aineen kaltaisia käytökseltään verrattuna puhtaaseen polymeeriin tai kalsiumkarbonaattia sisältä-

vään komposiittiin. Pellavan kohdalla oli havaittavissa samankaltaista käytöstä rotaatioreometrissä, mutta ei niin vakavana sillä pellavakuidut ovat pienempiä, eivät vaikuta muodostavan samalla tavalla kasautumia ja sekoittuvat paremmin matriisiin.

Täyteainetyypin vaikutuksen lisäksi myös täyteainepitoisuus vaikuttaa komposiittien viskositeettiin. Täyteaineen määrää lisäämällä komposiittien viskositeetti nousee. Lämpötilan nostaminen vaikuttaa viskositeettiin laskevasti. Alemmassa lämpötilassa tehdyissä mittauksissa polyeteenillä havaittiin virheellisiä arvoja korkeilla leikkausnopeuksilla. Kyseinen 160 °C lämpötila on liian alhainen polyeteenille, sillä materiaali alkaa liukumaan kapillaarissa. KytKentäaineella ei ollut vaikutusta pellavakomposiitin leikkausviskositeettiin. Prosessointiolosuhteissa mitattuna sekä puhtaiden polymeerien että komposiittien leikkausviskositeetit olivat matalampia kuin kapillaarireometrillä mitattuna, sillä prosessilaitteessa mukana on lämmön lisäksi myös enemmän mekaanisia voimia. Sulaindeksien arvot korreloivat hyvin viskositeettimittauksien havaintojen kanssa. Täyteaineiden lisäys laski sulaindeksejä, eli teki polymeereistä heikommin juoksevaa. Sellulla oli suurin vaikutus sulaindeksien arvoihin, erityisesti Mater-Bi:n kohdalla.

Polyeteeni vaatii korkeamman, noin 200 °C:een lämpötilan onnistuneeseen prosessointiin. Tämä voi olla ongelmallista selluloosapohjaisia luonnonkuituja käytettäessä, sillä niiden hajoaminen alkaa kyseisessä lämpötilassa ja erityisesti pidennetyt ajat korkeassa lämpötilassa prosessointiolosuhteissa voi vaikuttaa niiden rakenteeseen ja ominaisuuksiin negatiivisesti. Prosessointia ajatellen tulisi pitää mielessä myös sellukuitujen taipumus muodostaa kasautumia. Jos materiaalin tulee kulkea prosessoitaessa ohuiden kohtien läpi, on riskinä että sellupartikkelit tukkivat kulkureitin. Erityisesti sellun kohdalla on jatkotutkimuksen tarvetta sen selvittämiseen, onko kuitujen dispersiota matriisiin mahdollista parantaa esimerkiksi tehokkaamaan sekoitusmenetelmän tai kemiallisen pintakäsittelyn avulla.

LÄHTEET

- [1] Alvarez, V.A., Terenzi, A., Kenny, J.M., Vásquez, A. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, Iss. 10, 2004, pp. 1907-1914.
- [2] Saarela, O., Airasmaa, I., Kokko, J., Skrifvars, M., Komppa, V. *Komposiittirakenteet*. Muoviyhdistys ry, Helsinki, 2007. 494 p.
- [3] Klyosov, Anatole A. *Wood-Plastic Composites*. John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 2007. 698 p.
- [4] Gunter, E. *Designing with Plastics*. Hanser Publishers, Munich, 2006. 508 p.
- [5] Polyethylene, High density. CRC POLYMERSnetBASE. 2013 [WWW]. Viitattu 21.5.2014. Saatavissa:
<http://www.polymersdatabase.com/entry.do?id=1210&exno=1210&method=view&si=POLY>
- [6] Polyethylene. CRC POLYMERSnetBASE. 2013. [WWW]. Viitattu 21.5.2014. Saatavissa:
<http://www.polymersdatabase.com/entry.do?id=1208&exno=1208&method=view&si=POLY>
- [7] Standardi. SFS-EN 13432 Pakkaukset. Vaatimukset pakkauksille, jotka ovat hyödynnettävissä kompostoinnin ja biohajoamisen avulla. Testausmenettely ja arviointiperusteet pakkauksen hyväksynnälle. 2001.
- [8] Standardi. SFS-EN 14995:en Plastics. Evaluation of compostability. Test scheme and specifications. 2007.
- [9] Novamont. Sustainability report. 2010.
- [10] Novamont. Environmental Product Declaration. Materi-Bi CF05S. 2012.
- [11] Morreale, M., Mistretta, M.C., Ceraulo, M., La Mantia, F.P. Rheological behavior under shear and non-isothermal elongational flow of biodegradable polymers for foam extrusion. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 22, Iss. 1, 2014, pp. 112-118.
- [12] Czigány, T., Romhány, G., Kovács, J.G. *Handbook of Engineering Biopolymers – Homopolymers, blends and composites*. Chapter 3: Starch for injection mold-

- ing purposes. Fakirov, Stoyko, Bhattacharyya, Debes (ed.). Hanser Publishers, Munich, 2007, pp. 81-106. 896 p.
- [13] Plackett, D. Green composites: Polymer composites and the environment. Chapter 7: Natural polymer sources. Baillie, C. (ed.). Woodhead Publishing, England, 2004, pp. 123-149. 308 p.
 - [14] Nafchi, A.M., Moradpour, M., Saeidi, M., Alias, A.K. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch/Stärke*, Vol. 65, Iss. 1-2, 2013, pp. 61-72.
 - [15] Gordon Cook, J. Handbook of Textile Fibres – Natural Fibres. Merrow Publishing Co. LTD, Great Britain (Trowbridge, Wiltshire), 1993. 208 p.
 - [16] Nishino, T. Green composites: Polymer composites and the environment. Chapter 4: Natural fibre sources. Baillie, C. (ed.). Woodhead Publishing, England, 2004, pp. 49-76. 308 p.
 - [17] Ho, M.-p., Wang, H., Lee, J.-H., Ho, C.-k., Lau, K.-t., Leng, J., Hui, D. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, Iss. 8, 2012, pp. 3549-3562.
 - [18] Aziz, S.H., Ansell, M.P. Green composites: Polymer composites and the environment. Chapter 8: Optimising the properties of green composites. Baillie, C. (ed.). Woodhead Publishing, England, 2004, pp. 154-178. 308 p.
 - [19] Peltola, P. Green composites: Polymer composites and the environment. Chapter 5: Alternative fibre sources: paper and wood fibres as reinforcement. Baillie, C. (ed.). Woodhead Publishing, England, 2004, pp. 81-98. 308 p.
 - [20] Satyanarayana, K.G., Wypych, F. Handbook of Engineering Biopolymers – Homopolymers, blends and composites. Chapter 1: Characterization of natural fibers. Fakirov, Stoyko, Bhattacharyya, Debes (ed.). Hanser Publishers, Munich, 2007, pp. 3-47. 896 p.
 - [21] Ansell, M.P., Mwaikambo, L.Y. Handbook of textile fibre structure, Volume 2- Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres. Chapter 2: The structure of cotton and other plant fibres. Eichhorn, S.J., Hearle, J.W.S., Jaffe, M., Kikutani, T. (ed.). Woodhead Publishing, Oxford, 2009, pp. 62-94, 499 p.
 - [22] Bos, H.L., Donald, A.M. *In situ* ESEM study of the deformation of elementary flax fibres. *Journal of Materials Science*, Vol. 34, Iss. 13, 1999, pp. 3029-3034.

- [23] Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C., Wypych, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – An overview. *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, Iss. 9, 2009, pp. 982-1021.
- [24] Lönnberg, B. Regenerated Cellulose Fibers. Chapter 2: Industrial cellulose. Woodings, C. (ed.). Woodhead Publishing, Cambridge, 2001, pp. 22-36, 336 p.
- [25] Hawley, G. Industrial Minerals and Their Uses. Chapter 8 – Plastics. Ciulla, P.A (ed.). William Andrew Inc., 1996, pp. 353-400. 647 p.
- [26] Nordkalk. [WWW]. Viitattu 23.4.2014 Saatavissa: <http://www.nordkalk.fi/default.asp?viewID=896>
- [27] Ciuolla, P.A. Industrial Minerals and Their Uses. Chapter 2 – The Industrial Minerals. Ciulla, P.A (ed.). William Andrew Inc., 1996, pp. 17-82. 647 p.
- [28] Campbell, F.C. Structural Composite Materials. ASM International, Ohio, 2010. 586 p.
- [29] Satov, D.V. Additives for wood-polymer composites. Wood-polymer composites. Oksman Niska, K., Sain, M. (ed.). Woodhead Publishing, Cambridge, 2008. 366 p.
- [30] Sameni, J.K., Ahmad, S.H., Zakaria, S. Effect of MAPE on the mechanical properties of rubber wood fiber/thermoplastic natural rubber composites. *Advances in Polymer Technology*, Vol. 23, Iss. 1, 2004, pp. 18-23.
- [31] Clariant. Datasheet. Licocene® PE MA 4351. 2010.
- [32] Naranjo, A., Noriega, M.d.P., Osswald, T.A., Roldán-alzate, A., Sierra, J.D. Plastics Testing and Characterization – Industrial Applications. Chapter 5: Melt Rheology. Hanser Publishers, Munich, 2008. 357 p.
- [33] Aho, J. Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing. Tampere University of Technology, Publication 964. Tampere, 2011. 54 p.
- [34] Meyers, M.A., Chawla, K.K. Mechanical Behavior of Materials. Chapter 2.12 Viscoelasticity. Cambridge University Press, Cambridge, 2009. 856 p.
- [35] Guedes, R.M. Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites. Part I, Chapter 1: Viscoelastic Constitutive Modeling of Creep and Stress Relaxation in Poly-

- mers and Polymer Matrix Composites. Woodhead Publishing, Oxford, 2011. 571 p.
- [36] Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters F.R.S., K. An Introduction to Rheology. Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, 1989. 199 p.
 - [37] Nelson, B. Handbook of Plastics Analysis. Chapter 2: Capillary Rheometry. Lobo, H., Bonilla, J.V. (ed.). CRC Press, 2003. 656 p.
 - [38] Hylton, D.C. Understanding Plastics Testing. Chapter 5: Viscous Flow Properties. Hanser Publishers, Munich, 2004. 86 p.
 - [39] Dealy, J.M., Larson, R.G. Structure and rheology of molten polymers – From structure to flow behavior and back again. Chapter 10: Nonlinear viscoelasticity. Hanser Publishers, Munich, 2006. 486 p.
 - [40] Cogswell, F.N. Polymer Melt Rheology – A Guide for Industrial Practice. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, 1994. 178 p.
 - [41] Morrison, F.A. Understanding Rheology. Oxford University Press, 2001. 545 p.
 - [42] Han, C.D. Rheology and Processing of Polymeric Materials, Volume 1 - Polymer Rheology. Oxford University Press, New York, 2007. 694 p.
 - [43] Balkan, O., Ezdeşir, A. Rheological behaviors of glass bead- and wollastonite-filled polypropylene composites modified with thermoplastic elastomers. Polymer Composites, Vol. 33, Iss. 7, 2012, pp. 1162-1187.
 - [44] Hristov, V., Vlachopoulos, J. Effects of polymer molecular weight and filler particle size on flow behavior of wood polymer composites. Polymer Composites, Vol. 29, Iss. 8, 2008, pp. 831-839.
 - [45] Le Moigne, N., van den Oever, M., Budtova, T. Dynamic and capillary shear rheology of natural fiber-reinforced composites. Polymer Engineering and Science, Vol. 53, Iss. 12, 2013, pp. 2582-2593.
 - [46] Mohanty, S., Nayak, S.K. Rheological characterization of HDPE/sisal fiber composites. Polymer Engineering and Science, Vol. 47, Iss. 10, 2007, pp. 1634-1642.
 - [47] Twite-Kabamba, E., Mechraoul, A., Rodrigue, D. Rheological properties of polypropylene/hemp fiber composites. Polymer Composites, Vol. 30, Iss. 10, 2009, pp. 1401-1407.
 - [48] Van den Oever, M.J.A., Snijder, M.H.B. Jute fiber reinforced polypropylene produced by continuous extrusion compounding, Part 1: Processing and ageing properties. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 110, Iss. 2, 2008, pp. 1009-1018.

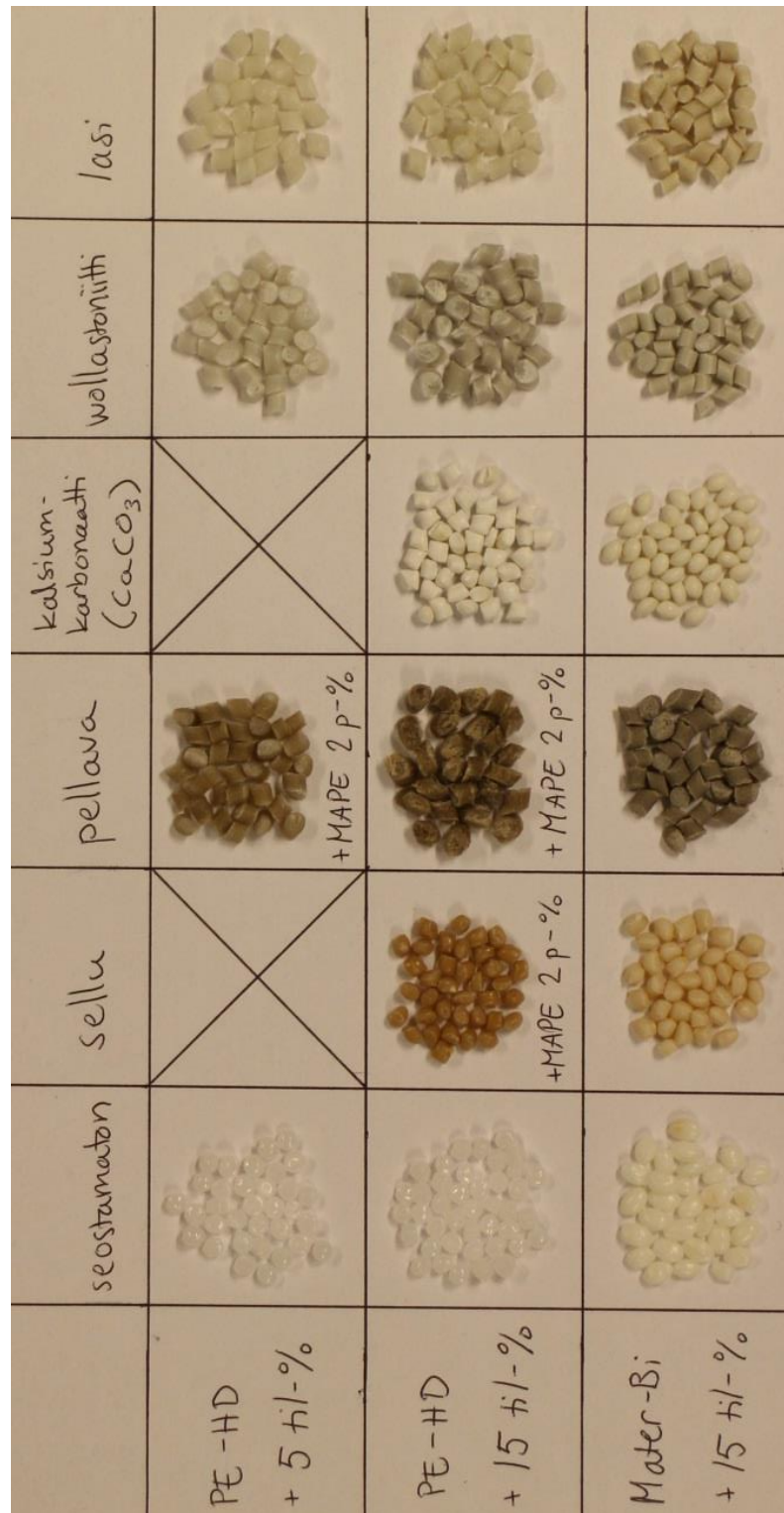
- [49] Naccache, M.F., Corrêa, J.P., Soares, I.F., Abdu, A. Rheological characterization of polymers fiber composite. *Polymer Composites*, Vol. 34, Iss. 8, 2013, pp. 1269-1278.
- [50] Xie, F., Xue, T., Yu, L., Chen, L., Li, X., Zhang, X. Rheological properties of starch-based materials and starch/poly(lactic acid) blends. *Macromolecular Symposia*, Vol. 249-250, Iss. 1, 2007, pp. 529-534.
- [51] Haque, M.-U., Alvarez, V., Paci, M., Pracella, M. Processing, compatibilization and properties of ternary composites of Mater-Bi with polyolefins and hemp fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, Iss. 12, 2011, pp. 2060-2069.
- [52] Bodros, E., Pillin, I., Montrelay, N., Baley, C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology*, Vol. 67, Iss. 3-4, 2007, pp. 462-470.
- [53] Mezger, T.G. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*. Chapter 8.2.4. Vincentz Network, Hannover, 2006, pp. 118-122.
- [54] Aho, J., Syrjälä, S. Shear viscosity of polymer melts using injection molding machine with adjustable slit die. *Polymer Testing*, Vol. 30, Iss. 6, 2011, pp. 595-601.
- [55] Standardi. SFS-EN ISO 1133-1. *Plastics. Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. Part 1: Standard method*. 2011.
- [56] ExxonMobile Chemical. ExxonMobil™ HDPE HYA 600. [WWW] Viitattu 6.6.2014. Saatavilla: <http://exxonmobilchemical.ides.com/en-US/ds51689/ExxonMobil%E2%84%A2%20HDPE%20HYA%20600.aspx?I=58933&U=0>
- [57] Novamont. Technical Data-sheet (preliminary). Mater-Bi CF04A. 2008.
- [58] Safilin. Datasheet. High-Performance 100% Flax Low-Twist.
- [59] UPM. Datasheet. UPM Conifer Reinforcement. 2013.
- [60] Nordkalk. Datasheet. Nordkalk Wollastonite Norwoll 7.
- [61] Nordkalk. Datasheet. Nordkalk FC – kuivakalsiittituotteet.
- [62] 3B. Datasheet. Advantex® glass. DS 2200-13P.

- [63] Saari, T. Luonnonmateriaaliseostetut muovit ja biomuovit. Diplomityö. Tampereen Teknillinen Yliopisto, 2014. 71 p.
- [64] Wallinmaa, S. Luonnonmateriaalilujitettujen kestopuovikomposiittien pitkäaikaisominaisuudet. Diplomityö. Tampereen Teknillinen Yliopisto, 2014. 104 p.
- [65] Lehtiniemi, P. Luonnonkuitupohjaiset lujitteet kelaamalla valmistetuissa komposiiteissa. Diplomityö, Tampereen Teknillinen Yliopisto, 2011. 66 p.
- [66] Mallick, P.K. Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing, and design. 3rd Edition. CRC Press, Boca Raton, 2007. 619 p.

LIITE 1: VALMISTETUT KOMPOSIITIT

Taulukko 7. Työtä varten valmistetut komposiittiseokset, täyte- ja kyt-kentä-aineiden massaosuudet, seoksiin vaadittavat materiaalien määrät, sekä koko näyte-erän koko.

Muovi + täyteaine (til-%)	Täyte- aineen massa- osuus	Kyt- kentä- aineen massa- osuus	Täyte- aineen massa (g)	Muovin massa (g)	Kyt- kentä- aineen massa (g)	Näyte- erän koko (g)
PE + pellava 5 + MAPE	0,0741	0,02	74,1	905,9	20	1000
PE + pellava 15	0,2115		211,5	788,5		1000
PE + pellava 15 + MAPE	0,2115	0,02	211,5	768,5	20	1000
PE + sellu 15 + MAPE	0,2115	0,02	2114,9	7685,1	200	10000
PE + wollastoniitti 5	0,1387		138,7	861,3		1000
PE + wollastoniitti 15	0,3507		350,7	649,3		1000
PE + CaCO ₃ 15	0,3339		1669,5	3330,5		5000
PE + lasi 5	0,1221		122,1	877,9		1000
PE + lasi 15	0,3179		317,9	682,1		1000
Mater-Bi + pellava 15	0,1722		86,1	413,9		500
Mater-Bi + sellu 15	0,1722		1722,1	8277,9		10000
Mater-Bi + woll. 15	0,2952		147,6	352,4		500
Mater-Bi + CaCO ₃ 15	0,2800		2099,7	5400,3		7500
Mater-Bi + lasi 15	0,2655		132,8	367,2		500



Kuva 43. Työtä varten valmistetut komposiitit. Ylimmällä rivillä on 5 til-% täyteainetta sisältävät PE-HD-komposiitit. Keskimmaisella rivillä on PE-HD-komposiitit joihin on lisätty 15 til-% täyteainetta. Alimmalla rivillä on Mater-Bi-komposiitit jotka sisältävät 15 til-% täyteainetta. Sarakkeet menevät täyteaineittain. Kuvasta puuttuu kytkentäaineeton PE-HD/pellava-komposiitti.

LIITE 2: KAPILLAARI- JA ROTAATIOREOMETRIMITTAUSTEN TU-
LOKSET

Taulukko 8. Seostamattoman Mater-Bi:n, sekä 15 tilavuusprosenttia sellua ja kalsiumkarbonaattia sisältävien kom-
posiittien reometristen mittausten tulokset. Mittaukset on suoritettu 160 °C:ssa rotaatio- ja kapillaarireometreilla.

Mater-Bi 160 °C				Mater-Bi + sellu 15 til-% 160 °C				Mater-Bi + CaCO ₃ 15 til-% 160 °C			
Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jäännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jäännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jäännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)	
Rotatioreometri				Rotatioreometri				Rotatioreometri			
0,056234	284		5049,1	0,057733	3430	59427		0,056235	633	11254	
0,1	475		4749,7	0,099455	4430	44588		0,1	1020	10183	
0,17783	777		4370,9	0,17824	5810	32596		0,17783	1630	9140	
0,31622	1270		4021,5	0,31608	7650	24193		0,31622	2590	8182,2	
0,56233	2070		3689,5	0,56187	10000	17822		0,56234	4110	7301	
0,99999	3380		3379,4	0,9994	13300	13284		0,99998	6510	6506,3	
1,7783	5480		3079,3	1,7783	18400	10361		1,7783	10200	5745,6	
3,1623	8770		2774,5	3,1622	21800	6892,4		3,1623	15700	4974,9	
5,6234	13900		2469,8	5,6234	25200	4481,8		5,6234	23300	4148,5	
10	20600		2062,9	9,9999	28700	2865,7		9,9999	33800	3384,2	
Kapillaarireometri				Kapillaarireometri				Kapillaarireometri			
24,86016	42439,31792	1707,121672		24,896016	101367,3813	4071,630628		24,86016	59536,72308	2394,864839	
34,59093174	51131,70833	1478,182453		37,17344905	122129,375	3285,392615		35,44454021	71730,99167	2023,752918	
82,994688	89339,15958	1076,444309		82,994688	187529,1625	2259,53211		82,994688	119343,7633	1437,968697	
117,5894062	107637,5417	915,3676777		132,3827389	225938,75	1706,708532		123,7377263	143787,6667	1162,035791	
248,98423	164080,5558	658,9997922		248,99585	276396,225	1110,043501		248,98423	194085,8167	779,5104801	
381,6384094	197687,4167	517,9966476		472,2164012	333007,5	705,2010459		404,9644761	233838,3333	577,429249	
830,0415	269030,4592	324,1168775		829,99502	377089,75	454,327726		830,0415	311537,18	375,3272336	
1446,235699	324133,0833	224,1218935		1718,919383	454325	264,3084978		1475,455702	375346	254,3932695	
2490,0332	375128,5983	150,6520469						2490,0332	429191,6858	172,3638407	
4728,468414	451962,1667	95,5832052						4821,757238	517098,4167	107,2427315	

Taulukko 9. 15 tilavuusprosenttia pellavaa, wollastoniittia ja lasikuitua sisältävien Mater-Bi-komposiittien reometristen mittausten tulokset. Mittaukset on suoritettu 160 °C:ssa rotaatio- ja kapillaarireometrillä.

Mater-Bi + pellava 15 til-% 160 °C				Mater-Bi + wollastoniitti 15 til-% 160 °C				Mater-Bi + lasi 15 til-% 160 °C			
Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)	
<i>Rotatioreometri</i>				<i>Rotatioreometri</i>				<i>Rotatioreometri</i>			
0,056111	1830,00	32625,00		0,056236	453,00	8049,60		0,056234	390,00	6929,80	
0,0998	2670,00	26797,00		0,099999	758,00	7582,80		0,1	658,00	6580,70	
0,1778	3900,00	21943,00		0,17783	1240,00	6966,00		0,17783	1090,00	6123,70	
0,31623	5740,00	18161,00		0,31623	1980,00	6267,10		0,31622	1790,00	5651,40	
0,56235	7930,00	14109,00		0,56234	3130,00	5560,40		0,56234	2860,00	5087,00	
1	10800,00	10836,00		0,99999	4910,00	4909,60		0,99999	4480,00	4480,50	
1,7783	14900,00	8367,50		1,7783	7660,00	4309,70		1,7783	7020,00	3949,30	
3,1623	17700,00	5595,10		3,1623	11700,00	3715,10		3,1622	11100,00	3506,00	
5,6234	21700,00	3850,20		5,6234	17600,00	3122,20		5,6234	16800,00	2982,00	
9,9999	19600,00	1962,20		9,9999	25200,00	2523,50					
<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>			
24,86016	76364,08083	3071,745348		24,86016	49332,378	1984,395032		24,86016	57948,63567	2330,984019	
36,9094297	92004,91667	2492,721167		33,70979589	59436,6	1763,184808		34,40605061	69817,63333	2029,225444	
82,994688	143604,6633	1730,287405		82,994688	102719,3475	1237,66171		82,994688	113701,285	1369,982679	
130,5097445	173017,6667	1325,706883		119,4284678	123758,25	1036,254189		123,0870165	136989,5	1112,948415	
248,98423	213379,4433	856,9998322		248,98423	183644,555	737,5750464		248,98423	194457,6567	781,003908	
418,1341802	257083,6667	614,83533		385,0551433	221258,5	574,6151008		402,6612143	234286,3333	581,8447991	
830,0415	337555,19	406,6726664		830,0415	299204,4175	360,4692265		830,0415	302244,9842	364,1323767	
1530,601669	406693	265,7079292		1434,261446	360487,25	251,3399848		1543,739181	364150,5833	235,8886707	
2490,0332	464264,9267	186,4492918		2490,0332	427603,2733	171,7259325		2490,0332	402092,1167	161,4806247	
5153,967284	559355,3333	108,5290811		5014,426774	515184,6667	102,7404906		5701,773729	484448,3333	84,96449637	

Taulukko 11. Seostamattoman korkeatiheyksisen polyeteenin, sekä 15 tilavuusprosenttia sellua ja kalsiumkarbonaattia sisältävien komposiittien reometristen mittausten tulokset. Mittaukset on suoritettu 160 °C:ssa rotaatio- ja kapillaarireometreilla.

PE-HD 160 °C				PE-HD + sellu 15 til-% + MAPE 160 °C				PE-HD + CaCO ₃ 15 til-% 160 °C			
Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)	
<i>Rotaatioireometri</i>				<i>Rotaatioireometri</i>				<i>Rotaatioireometri</i>			
0,056232	3410	60567		0,0566435	5375	94867,5		0,056234	4470	79471	
0,099999	4870	48688		0,10027	7280	72564,5		0,1	6380	63835	
0,17783	7030	39531		0,17777	9765	54944		0,17783	9080	51050	
0,31623	9950	31455		0,31656	13300	41922		0,31622	12600	39736	
0,56234	12900	22911		0,561995	16450	29268,5		0,56235	16700	29738	
1	17300	17263		1,000195	21300	21270		1	21000	20997	
1,7783	23300	13112		1,7783	23550	13238		1,7783	27200	15295	
3,1622	30900	9767,5		3,1622	28000	8863,2		3,1622	32900	10415	
				5,6234	31400	5592,1					
				9,9999	30600	3064,3					
<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>			
24,86016	83864,99833	3373,469774		24,896016	108462,5325	4356,62206		24,86016	112231,0438	4514,494024	
40,63453177	101042,1667	2486,608367		41,51815663	130677,75	3147,484392		82,994688	173795,4292	2094,054853	
82,994688	137826,2725	1660,663782		82,994688	174351,875	2100,759449		248,98423	97904,27542	393,2147647	
172,899768	166055,75	960,4162687		168,5279361	210062,5	1246,455068		830,0415	160347,1813	193,179716	
248,98423	151037,7975	606,615919		248,99585	200708,3175	806,0709345		2490,0332	308327,2242	123,8245435	
830,0415	148064,8067	178,3824142		639,1006578	241817,25	378,3711487					
1892,38449	178391,3333	94,26801703		829,99502	264570,8	318,7619126					
2634,991065	181973,25	69,06029111		1839,542339	318760	173,2822307					

Taulukko 12. 15 tilavuusprosenttia pellavaa, wollastoniittia ja lasikuitua sisältävien polyeteenikomposiittien reometristen mittausten tulokset. Mittaukset on suoritettu 200 °C:ssa rotaatio- ja kapillaarireometrillä.

PE-HD + pellava 15 til-% + MAPE 200 °C				PE-HD + wollastoniitti 15 til-% 200 °C				PE-HD + lasi 15 til-% 200 °C			
Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)	
<i>Rotaatioreometri</i>				<i>Rotaatioreometri</i>				<i>Rotaatioreometri</i>			
0,056234	3230,00	57420,00		0,056231	2420,00	42967,00		0,056234	2880,00	51167,00	
0,1	4710,00	47093,00		0,099999	3700,00	36990,00		0,099997	4370,00	43731,00	
0,17783	6580,00	36982,00		0,17783	5510,00	30970,00		0,17783	6390,00	35920,00	
0,31622	8910,00	28178,00		0,31623	7880,00	24907,00		0,31623	9060,00	28641,00	
0,56234	11900,00	21162,00		0,56234	10900,00	19399,00		0,56234	12400,00	22026,00	
0,99999	15600,00	15597,00		1	14900,00	14916,00		1	16300,00	16303,00	
1,7783	19500,00	10964,00		1,7783	19800,00	11160,00		1,7783	20600,00	11610,00	
3,1622	23400,00	7412,50		3,1622	25800,00	8156,00		3,1623	25600,00	8103,40	
5,6234	18500,00	3293,80		5,6234	31500,00	5604,90					
<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>			
24,86016	78897,79417	3173,663973		24,86016	72308,90833	2908,626024		24,86016	83966,60417	3377,556869	
38,64928826	95057,58333	2459,491174		40,02416115	87119,16667	2176,664399		38,71366997	101164,5833	2613,14888	
82,994688	127723,72	1538,938492		82,994688	123499,7117	1488,043568		82,994688	136677,8983	1646,827064	
143,258582	153884	1074,169504		150,1320385	148794,8333	991,0931394		143,4642553	164672,1667	1147,827145	
248,98423	186347,5883	748,4312895		248,98423	186348,0033	748,4329563		248,98423	201215,24	808,1445158	
494,4433173	224515,1667	454,0766531		528,241648	224515,6667	425,0245461		494,8622793	242428	489,8898343	
2490,0332	282816,1367	113,5792634		2490,0332	257981,43	103,6056186		830,0415	253926,2575	305,919954	
10219,26294	340742,3333	33,34314179		13232,06586	310821	23,48998285		2121,501811	305935,25	144,2069238	
								2490,0332	304441,3717	122,2639809	
								10138,13184	366796,8333	36,17992341	

Taulukko 13. 5 tilavuusprosenttia pellavaa, wollastoniittia ja lasikuitua sisältävien polyteenikomposiittien reometristen mittausten tulokset. Mittaukset on suoritettu 200 °C:ssa kapillaarireometrillä.

PE-HD + pellava 5 til-% + MAPE 200 °C				PE-HD + wollastoniitti 5 til-% 200 °C				PE-HD + lasi 5 til-% 200 °C			
Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)		Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)	
<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>				<i>Kapillaarireometri</i>			
24,86016	63861,99833	2568,849047		24,86016	62679,04083	2521,264579		24,86016	67409,34917	2711,541244	
37,87180262	76942,16667	2031,647858		35,80818191	75516,91667	2108,929095		39,03268518	81216,08333	2080,719862	
82,994688	108632,4058	1308,907937		82,994688	109984,3375	1325,197313		82,994688	115728,2833	1394,405909	
140,0773348	130882,4167	934,3582734		133,85551	132511,25	989,9573804		143,5770427	139431,6667	971,1278633	
248,98423	164215,6383	659,5423266		248,98423	169284,5175	679,9005604		248,98423	177900,54	714,505252	
482,47349	197850,1667	410,0746896		474,662507	203957,25	429,6889832		488,2883373	214338	438,9578526	
2490,0332	251899,0517	101,1629289		830,0415	224022,7408	269,893422		2490,0332	274030,8633	110,0510882	
10010,00561	303492,8333	30,31894738		2273,627516	269906,9167	118,7120207		8615,769081	330157,6667	38,32016197	
				2490,0332	246323,7342	98,92387546					
				21113,13228	296775,5833	14,05644503					

Taulukko 14. 15 tilavuusprosenttia pellavaa sisältävän polyeteenikomposiitin reometristen mittausten tulokset. Komposiitti ei sisällä MAPE-kytkentäainetta. Mittaukset on suoritettu 200 °C:ssa kapillaarireometrillä.

PE-HD + pellava 15 til-% 200 °C		
Leikkaus- nopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkaus- jännitys τ (Pa)	Leikkaus- viskositeetti η (Pa*s)
<i>Kapillaarireometri</i>		
24,86016	80587,46667	3241,631054
38,69562929	97093,33333	2509,155042
82,994688	129075,2367	1555,222868
144,2610097	155512,3333	1077,992824
248,98423	188544,2525	757,2537927
503,3713552	227161,75	451,2806453
2490,0332	276734,1042	111,1367126
11916,72266	333414,5833	27,97871468

LIITE 3: DYNAAMISTEN MITTAUSTEN TULOKSET

Taulukko 15. Seostamattoman Mater-Bi:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 160 °C.

Mater-Bi 160 °C			
Amplitudi = 0,0464159 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	50,836	279,67	5054,9
0,1	147,85	503,67	5249,2
0,1778	217,56	824,05	4792,7
0,3162	350,07	1266,2	4154,4
0,5623	634,13	2115,6	3927,5
1	953,62	3287,4	3423
1,778	1716,3	5164,8	3060,5
3,162	2984	8026	2707,8
5,623	5058,4	12260	2358,4
10	8450,5	18583	2041,4
17,78	13871	27656	1739,9
31,62	22439	40384	1461

Taulukko 16. Seostamattoman PE-HD:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 160 °C.

PE-HD 160 °C			
Amplitudi = 0,177828 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,01	457,69	951,53	105590
0,05623	1886,7	3118,8	64819
0,1	2892,4	4443,7	53021
0,1778	4253	6298,6	42738
0,3162	6363,6	8757,2	34232
0,5623	9254,6	12083	27066
0,5623	8980,9	11986	26633
1	13014	16340	20889
1,778	18707	21993	16236
3,162	26447	29257	12472
5,623	36878	38663	9501,5
10	51027	50247	7161,4
17,78	69754	64199	5331
31,62	94104	80780	3921,9

Taulukko 17. Seostamattoman PE-HD:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 200 °C.

PE-HD 200 °C			
Amplitudi = 0,177828 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	821,02	1637,2	32570
0,1	1304,4	2348,1	26861
0,1778	1992,1	3370,4	22016
0,3162	3054,8	4803,6	18002
0,5623	4602,2	6737,8	14510
1	6764,5	9422,1	11599
1,778	9921,8	12908	9155,4
3,162	14327	17577	7171,1
5,623	20423	23638	5555,1
10	28816	31335	4257,1
17,78	40156	40970	3226
31,62	55242	52747	2415,4

Taulukko 18. 15 til-% CaCO₃ sisältävän Mater-Bi:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 160 °C.

Mater-Bi + CaCO₃ 15 til-% 160 °C			
Amplitudi = 0,0464159 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	176,33	544,24	10173
0,1	313,19	903,25	9560
0,1778	544,67	1443,7	8677
0,3162	862,65	2198,1	7467,1
0,5623	1414,5	3494,9	6704,7
1	2270,7	5337,5	5800,4
1,778	3576,2	8031,2	4943,8
3,162	5798,4	12036	4224,8
5,623	9043,2	17874	3562,2
10	14100	26290	2983,2
17,78	21724	38341	2478,1
31,62	33308	55270	2040,6

Taulukko 19. 15 til-% CaCO₃ sisältävän PE-HD:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 160 °C.

PE-HD + CaCO₃ 15 til-% 160 °C			
Amplitudi = 1 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	2507,7	4135,8	86015
0,09999	4024,7	5981,3	72098
0,1778	6008	8414,8	58147
0,3162	8841,4	11658	46272
0,5623	12756	15973	36351
1	18203	21650	28287
1,778	25681	29021	21793
3,162	35957	38530	16666
5,623	49745	50475	12603
10	68191	65299	9441,5
17,78	92441	83254	6995,9
31,62	123850	104460	5123,6

Taulukko 20. 15 til-% CaCO₃ sisältävän PE-HD:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 200 °C.

PE-HD + CaCO₃ 15 til-% 200 °C			
Amplitudi = 1 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	1584,2	2763,5	56645
0,1	2538	4065,6	47927
0,1778	3851	5807,6	39186
0,3162	5760,5	8148,6	31557
0,5623	8428,9	11290	25055
1	12188	15503	19721
1,778	17434	21078	15382
3,162	24726	28366	11900
5,623	34652	37724	9109,1
10	48104	49598	6909,3
17,78	66103	64384	5189,1
31,62	89892	82427	3856,8

Taulukko 21. 15 til-% sellua sisältävän Mater-Bi:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 160 °C.

Mater-Bi + sellu 15 til-% 160 °C			
Amplitudi = 0,0316228 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	8,52E+05	2,73E+05	1,59E+07
0,1	9,96E+05	1,88E+05	1,01E+07
0,1778	1,07E+06	1,88E+05	6,11E+06
0,3162	1,12E+06	1,77E+05	3,59E+06
0,5623	1,19E+06	2,07E+05	2,14E+06
1	1,25E+06	1,87E+05	1,26E+06
1,778	1,29E+06	1,91E+05	7,33E+05
3,162	1,34E+06	2,08E+05	4,28E+05
5,623	1,41E+06	2,32E+05	2,54E+05
10	1,48E+06	2,56E+05	1,50E+05
17,78	1,57E+06	3,01E+05	8,97E+04
31,62	1,66E+06	3,49E+05	5,37E+04

Taulukko 22. 15 til-% sellua ja 2 p-% MAPE:a sisältävän PE-HD:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 160 °C.

PE-HD + sellu 15 til-% + MAPE 2 p-% 160°C			
Amplitudi = 0,075 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	313760	98480	5848300
0,09999	375650	93182	3870600
0,1778	414010	91445	2384400
0,3162	442590	90611	1428700
0,5623	471760	96502	856330
1	495730	102070	506150
1,778	526680	111720	302780
3,162	561480	123540	181810
5,623	600050	138090	109500
10	643870	159600	66337
17,78	696130	182870	40474
31,62	757000	210530	24847

Taulukko 23. 15 til-% sellua ja 2 p-% MAPE:a sisältävän PE-HD:n dynaamisten mittausten tulokset lämpötilassa 200 °C.

PE-HD + sellu 15 til-% + MAPE 2 p-% 200 °C			
Amplitudi = 0,02154435 %			
Kulmataajuus ω (rad/s)	Varastomoduli G' (Pa)	Häviömoduli G'' (Pa)	Kompleksiviskositeetti η^* (Pa*s)
0,05623	530000	115040	9644400
0,1	640890	111400	6505000
0,1778	666120	107310	3794200
0,3162	698910	84436	2226200
0,5623	718070	99829	1289200
1	775720	97340	781800
1,778	803840	103590	455770
3,162	844850	113980	269580
5,623	875830	133040	157530
10	927710	155880	94072
17,78	986520	185360	56447
31,62	1054100	214340	34016

LIITE 4: PROSESSILAITEREOMETRISET TULOKSET

Taulukko 24. Seostamattoman Mater-Bin mittaustulokset prosessilaitereometrillä mitattuna lämpötilassa 160 °C.

Mater-Bi 160 °C		
Leikkausjännitys τ (Pa)	Leikkausnopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkausviskositeetti η (Pa*s)
38484,97	75,09017	512,5167
46639,81	122,8125	379,7643
53312,26	178,2617	299,0674
62395,7	186,6726	334,2521
72278,5	218,2918	331,1095
84143,45	280,0128	300,4986
94754,83	379,7479	249,5203
105075,6	409,5228	256,5806
118704,4	484,0933	245,2098

Taulukko 25. 15 til-% CaCO_3 :a sisältävän Mater-Bi:n mittaustulokset prosessilaitereometrillä mitattuna lämpötilassa 160 °C.

Mater-Bi + CaCO_3 15 til-% 160 °C		
Leikkausjännitys τ (Pa)	Leikkausnopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkausviskositeetti η (Pa*s)
44400,27	48,42332	916,919
64147,07	105,6959	606,902
73415,02	133,1279	551,4622
85858,36	175,9123	488,0749
99880,98	204,0823	489,4153
114189,4	282,4363	404,3016
125972,8	333,1905	378,0803
135423,9	409,7358	330,5152
157736,6	504,1641	312,8677

Taulukko 26. 15 til-% sellua sisältävän Mater-Bi:n mittaustulokset prosessilaitereometrillä mitattuna lämpötilassa 160 °C.

Mater-Bi + sellu 15 til-% 160 °C		
Leikkausjännitys τ (Pa)	Leikkausnopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkausviskositeetti η (Pa*s)
60785,27	55,48336	1095,559
73774,86	93,33301	790,4476
86501,74	135,239	639,6211
110580	235,9946	468,5701
128113,6	297,4039	430,7733
149607,6	376,0096	397,8824
155083,9	495,9861	312,6779

Taulukko 27. Seostamattoman PE-HD:n mittaustulokset prosessilaitereometrillä mitattuna lämpötilassa 190 °C.

PE-HD 190 °C		
Leikkausjännitys τ (Pa)	Leikkausnopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkausviskositeetti η (Pa*s)
85073,13	105,9018	803,3213
99290,66	168,7641	588,3398
108536	198,0694	547,9697
117752,8	210,0121	560,6952
128271,9	314,8365	407,4237
134703,5	392,9075	342,8376
143192,3	441,1983	324,553
154323,8	571,4261	270,0678

Taulukko 28. 15 til-% CaCO₃ sisältävän PE-HD:n mittaustulokset prosessilaitereometrillä mitattuna lämpötilassa 190 °C.

PE-HD + CaCO₃ 15 til-% 190 °C		
Leikkausjännitys τ (Pa)	Leikkausnopeus $\dot{\gamma}$ (1/s)	Leikkausviskositeetti η (Pa*s)
103454,8	85,15924	1214,839
123099,9	132,8836	926,3739
135329	208,338	649,5649
139427	282,8181	492,9918
147391,2	340,1726	433,2837
153789,9	370,6225	414,9502
163506	448,9367	364,2072

Taulukko 29. 15 til-% sellua ja 2 p-% MAPE:a sisältävän PE-HD:n mittaustulokset prosessilaitereometrillä mitattuna lämpötilassa 190 °C.

PE-HD + sellu 15 til-% + MAPE 2 p-% 190 °C		
Leikkausjännitys	Leikkausnopeus	Leikkausviskositeetti
τ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	η (Pa*s)
94607,26	105,7095	894,9742
107368,5	155,297	691,3751
116616,4	188,6531	618,1524
123723,5	224,9475	550,0108
131949,8	280,1278	471,0343
138516	334,9816	413,5033
153447,8	447,8376	342,6417
164122,3	496,7485	330,3931

LIITE 5: SULAINDEKSIMITTAUSTEN TULOKSET

Taulukko 30. Polyeteeniseosten sulaindeksimittausten tulokset. Lämpötila 200 °C, punnus 5,0 kg.

PE-HD, (200 °C/5,0 kg)					PE-HD + sellu 15 til-%, (200 °C/5,0 kg)					PE-HD + CaCO ₃ , (200 °C/5,0 kg)				
Testi	Sulaindeksi (g/10min)	Keskiarvo	Keskiarvo	Keskiarvo	Testi	Sulaindeksi (g/10min)	Keskiarvo	Keskiarvo	Keskiarvo	Testi	Sulaindeksi (g/10min)	Keskiarvo	Keskiarvo	Keskiarvo
1.1	1,72	1,776	1,795		1.1	1,24	1,192	1,213		1.1	1,24	1,320	1,368	
1.2	1,88				1.2	1,12				1.2	1,28			
1.3	1,92				1.3	1,04				1.3	1,48			
1.4	1,6				1.4	1,36				1.4	1,28			
1.5	1,76				1.5	1,2				1.5	1,32			
2.1	1,84	1,808			2.1	1,32	1,336			2.1	1,36	1,376		
2.2	1,96				2.2	1,4				2.2	1,4			
2.3	1,68				2.3	1,24				2.3	1,2			
2.4	1,8				2.4	1,44				2.4	1,4			
2.5	1,76				2.5	1,28				2.5	1,52			
3.1	1,84	1,800			3.1	1,12	1,112			3.1	1,52	1,408		
3.2	1,96				3.2	1,04				3.2	1,44			
3.3	1,76				3.3	1,16				3.3	1,36			
3.4	1,6				3.4	1,24				3.4	1,44			
3.5	1,84				3.5	1				3.5	1,28			

Taulukko 31. Mater-Bi-seosten sulaindeksimittausten tulokset. Lämpötila 160 °C, punnus 2,16 kg tai 5,0 kg.

Mater-Bi, (160 °C/2,16 kg)					Mater-Bi+sellu 15 til-%, (160 °C/5,0 kg)					Mater-Bi + CaCO ₃ , (160 °C/2,16 kg)				
Testi	Sulaindeksi (g/10min)	Keskiarvo	Keskiarvo		Testi	Sulaindeksi (g/10min)	Keskiarvo	Keskiarvo		Testi	Sulaindeksi (g/10min)	Keskiarvo	Keskiarvo	
1.1	4,88	5,176	5,216		1.1	1,36	1,320	1,365		1.1	3,72	3,304	3,347	
1.2	5,24				1.2	1,24				1.2	2,92			
1.3	5,32				1.3	1,24				1.3	3,6			
1.4	5,56				1.4	1,16				1.4	3			
1.5	4,88				1.5	1,6				1.5	3,28			
2.1	4,92	5,064			2.1	1,52	1,424			2.1	3,32	3,440		
2.2	4,68				2.2	1,24				2.2	3,12			
2.3	5,36				2.3	1,12				2.3	3,72			
2.4	5,24				2.4	1,44				2.4	3,64			
2.5	5,12				2.5	1,8				2.5	3,4			
3.1	5,04	5,408			3.1	1,56	1,352			3.1	3,6	3,296		
3.2	6,24				3.2	1,24				3.2	3,28			
3.3	5,28				3.3	1,12				3.3	3,04			
3.4	5,12				3.4	1,68				3.4	3,16			
3.5	5,36				3.5	1,16				3.5	3,4			